

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Síntese e caracterização de novos complexos mistos
contendo ligantes nitrogenados e pseudo-haletos e
o estudo das suas potenciais aplicações.**

Wagner Fernandes Fogos

Dissertação de Mestrado em Química

Vitória

2015

Wagner Fernandes Fogos

**Síntese e caracterização de novos complexos mistos contendo
ligantes nitrogenados e pseudo-haletos e o estudo das suas
potenciais aplicações.**

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Química do Centro de Ciências
Exatas da Universidade Federal do
Espírito Santo como requisito parcial
para obtenção do título de Mestre em
Química, na área de Química
inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Mitsuo
Takahashi

VITÓRIA

2015

Síntese e caracterização de novos complexos mistos
contendo ligantes nitrogenados e pseudo-haletos e o
estudo das suas potenciais aplicações.

Wagner Fernandes Fogos

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química.

Aprovado em por:

Prof. Dr. Pedro Mitsuo Takahashi

Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Profa. Dra. Priscilla Paiva Luz

Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. André Romero da Silva

Instituto Federal do Espírito Santo

Universidade Federal do Espírito Santo

Vitória, Março de 2015

Dedico à minha amada filha Elisa,
e minha esposa Letícia pelo
grande incentivo.

AGRADECIMENTOS

À Deus, Cristo Jesus, amado, Senhor de todas as coisas.

Pela admirável capacidade teórica, pelo misto de compreensão e cobrança que foram fundamentais para este trabalho, a meu orientador, Prof. Dr. Pedro Mitsuo Takahashi.

À minha família: minha esposa, Letícia Pereira Evangelista, companheira de alegrias e desafios, de inspirações e aspirações, com qual compartilho pensamentos, sentimentos e desejos. À minha amada filha Elisa.

À minha querida mãe, Ivone Fernandes, por tudo que representa em minha vida, sua história de lutas e sacrifícios em prol de seus filhos.

Ao meu pai Ademir Rodrigues Fogos pela confiança.

Aos meus tios Lúcia, Carlos, Regina, Marcos, Claudio, Edmilson que sempre me motivaram a buscar mais. Em especial à Heraldo e Fátima por me ensinarem que conhecimento é liberdade.

Aos meus primos Hebert, Helder e Fayga, por serem mais chegados que irmãos.

Às minhas irmãs Márcia Fernandes Fogos, Marcilene Fernandes Fogos e Betina Fogos. Aos sobrinhos, Rhamon, Murillo, Adrielly, Pedro, Dalila e Mariana.

Aos Professores Dr.^a Priscilla Paiva Luz, Dr. Anderson Fuzer Mesquita e Dr. André Romero da Silva por fazerem parte da banca de qualificação e dissertação, e as importantes contribuições ao trabalho.

Aos meus alunos, motivo de reflexão, busca e aprendizado.

Aos colegas Richarles Gomes, João Bispo, Bruno Marques, Merielle Machado, Vagner Braga, Rodrigo Bravim, Ondina Rodrigues, Katiuce Binda, Leonara Marcolano, Weskley Gama, Uilha Batista, Jacqueline Caminoti, Fátima Nader,

Vinicius Silverol, Sheila Sampaio, Thiago Tenório, Reinaldo Lacerda, Leonardo Martins. E outros mais, obrigado Elza Lemos!!!

Aos professores do PPGQUI-UFES, pelo conhecimento, pelas aulas.

A realização deste trabalho não seria possível sem o auxílio e contribuição de algumas pessoas. A elas meus agradecimentos sinceros: À Leandro Eleotério pela amizade e companheirismo ao longo desses dois anos, à Leonam Merízio, Ian Ponpermayer, Pedro Vitor, Gustavo Reis e Laíza pela paciência e o auxílio nas caracterizações.

À Francine, Eclair, Wanderson pela agradável companhia no laboratório e nos cafés.

À Helber Matheus Firme pela amizade de sempre.

Às amigas que cultivei dentro do programa; João Felipe Bassane, Fabricio Tozzy, Fabricio Uliana, Cissa, Angélica, Carliane, Diego, Fernando e Romário dentre outros que de alguma forma fazem parte de minha história acadêmica.

Ao professor Álvaro pela obtenção e dicas com os espectros de RMN dos compostos.

Ao professor Warley pelo auxílio de sempre.

Ao Professor Elói pelos conselhos, amizade e ótimas conversas.

À Dirce, uma grande motivadora em momentos de dificuldades.

"Importante não é ver o que ninguém nunca viu, mas sim, pensar o que ninguém nunca pensou sobre algo que todo mundo vê."

Arthur Schopenhauer.

Resumo

O desenvolvimento de novas espécies contendo ligantes pirazólicos vêm ao longo de anos se intensificando. Grande parte do interesse em ligantes desta classe consiste em seus diversificados modos de coordenação, que possibilitam uma vasta diversidade estrutural.

Neste trabalho investimos na síntese e caracterização de complexos de Cu (II) e Pd (II) com os ligantes pirazólicos, 1-carbamoil-3,5-dimetilpirazol e 1-tiocarbamoil-3,5-dimetilpirazol, e pseudohaletos tiocianato.

As rotas de síntese foram efetuadas em temperatura ambiente, tendo como solvente metanol ou acetona, obtendo-se os compostos $[\text{Pd}(\text{Cdmpz})_2]$ **(1)**, $[\text{Pd}(\text{SCN})_2\text{Cdmpz}]$ **(2)**, $[\text{Cu}(\text{Cdmpz})_2\text{Cl}_2]$ **(3)**, $[\text{Pd}(\text{Tdmpz})\text{Cl}_2]$ **(4)**, $[\text{Pd}(\text{SCN})_2(\text{Tdmpz})]$ **(5)** e $[\text{Cu}(\text{Tdmpz})\text{Cl}_2]$ **(6)** dos quais os compostos **2, 3, 5 e 6** não são relatados na literatura.

Observou-se nos espectros de IV, uma forte tendência dos ligantes pirazólicos, estudados, em coordenar-se de forma bidentada, onde os pontos de coordenação são fortemente influenciados pelo solvente aplicado.

Com o estudo do comportamento térmico dos compostos pirazólicos de paládio (II) e cobre (II) foi possível constatar que os compostos de paládio com os ligantes 1-carbamoil-3,5-dimetilpirazol e 1-tiocarbamoil-3,5-dimetilpirazol apresentam maior estabilidade térmica se comparados aos compostos de cobre. A estabilidade térmica dos compostos apresentados segue a seguinte ordem: $[\text{Pd}(\text{Cdmpz})_2]$ **(1)** > $[\text{Pd}(\text{SCN})_2\text{Cdmpz}]$ **(2)** > $[\text{Pd}(\text{Tdmpz})\text{Cl}_2]$ **(4)** > $[\text{Pd}(\text{SCN})_2\text{Tdmpz}]$ **(5)** > $[\text{Cu}(\text{Tdmpz})\text{Cl}_2]$ **(6)** > $[\text{Cu}(\text{Cdmpz})_2\text{Cl}_2]$ **(3)**.

Palavra-chave: 1-carbamoil-3,5-dimetilpirazol, 1-tiocarbamoil-3,5-dimetilpirazol, análise térmica.

Abstract

The development of new species containing pyrazolyl ligands have over the years been increasing, much of the interest in binders of this class consists of its diverse coordination modes, which allow a wide structural diversity.

This work invested in the synthesis and characterization of complexes of Cu (II) and Pd (II) with the following pyrazolyl ligands: 1-carbamoyl-3,5-dimethylpyrazole and 1-thiocarbamoyl-3,5-dimethylpyrazole, and pseudohaletothiocyanate.

The synthesis routes were carried out at room temperature and methanol or acetone as solvent to give the compounds [Pd(Cdmpz)₂] (**1**), [Pd(SCN)₂Cdmpz] (**2**), [Cu(Cdmpz)₂Cl₂] (**3**) [Pd(Tdmpz)Cl₂] (**4**) [Pd(SCN)₂(Tdmpz)] (**5**) and [Cu(Tdmpz)Cl₂] (**6**) which the compounds 2, 3, 5 and 6 are not reported in the literature.

It was observed in the IR spectra of the tendency of pyrazolyl ligands, applied here, a strong tendency to coordinate in bidentate mode, where the coordination points are strongly influenced by the applied solvent.

In the study the thermal behavior of the pyrazole compounds of palladium (II) and copper (II) it was found that the compounds of Pd with linkers 1-carbamoyl-3,5-dimethylpyrazole and 1-thiocarbamoyl-3,5-dimethylpyrazole present higher thermal stability than the compounds of copper. The thermal stability of the compounds presented follows the following order: [Pd (Cdmpz)₂] (**1**) > [Pd(SCN)₂Cdmpz] (**2**) > [Pd (Tdmpz)Cl₂] (**4**) > [Pd(SCN)₂Tdmpz] (**5**) > [Cu (Tdmpz)Cl₂] (**6**) > [Cu (Cdmpz)₂Cl₂] (**3**).

Keyword: 1-carboxamide-3,5-dimethylpyrazole, 1-thiocarboxamide-3,5-dimethylpyrazole, thermal analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fórmula estrutural do pirazol.	18
Figura 2: Interação não covalente entre o ligante pirazólico e um pseudo-haleto.	19
Figura 3: Disposição dos elétrons π no anel pirazólico.	19
Figura 4: Modos de coordenação dos Pirazóis. (6)	20
Figura 5: Proposição estrutural dos compostos $[\text{CuCl}_2(\text{HPz})_4]$ (1), $[\text{CuCl}_2(\text{HdmPz})_4]$ (2) e $[\text{CuCl}_2(\text{HIPz})_4]$. (3). ⁽⁹⁾	21
Figura 6: Representação estrutural dos compostos $[\text{Pd}(\mu\text{-Pz})_2]_n$, $[\text{Pd}(\mu\text{-mPz})_2]_n$, $[\text{Pd}(\mu\text{-dmPz})_2]_n$, $[\text{Pd}(\mu\text{-IPz})_2]_n$. ⁽¹⁰⁾	21
Figura 7: Estruturas moleculares dos compostos $[\text{Zr}(\eta^2\text{-dmpz})_2\text{Cl}_2(\eta^1\text{-dmpz})_2]$ (a) e $[\text{Os}(\eta^5\text{-3,5-tBupz})(\eta^5\text{-pmCp})]$ (b). ⁽¹¹⁾	22
Figura 8: Modos de coordenação do pirazol e do ânion pirazolato. ⁽¹⁵⁾	23
Figura 9: Modos de coordenação dos íons tiocianato.	24
Figura 10: Representação do diagrama de energia para configuração d^8 ⁽²⁰⁾ ..	25
Figura 11: Fórmula estrutural dos compostos $[\text{LPd}_2\text{Cl}_3]$ e $[\text{LPd}_2\text{Cl}_3]$. ⁽²⁴⁾	26
Figura 12: Estruturas moleculares dos complexos $[\text{PdCl}_2(1,2\text{-C}_3\text{H}_7\text{N}_2)]$ e $[\text{PdCl}_2(1,3\text{-C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)]$. ⁽²⁵⁾	26
Figura 13: Estrutura do composto proposto por Grotjahn et al 2003. ⁽²⁶⁾	27
Figura 14: Possíveis geometrias ao redor do centro metálico cobre (II). (a) quadrado planar; (b) tetraédrica; (c) bipirâmide trigonal; (d) pirâmide de base quadrada; (e) octaédrica. ⁽²⁷⁾	28
Figura 15: Diagrama de níveis de energia para configuração d^9 em um campo octaédrico e com distorção tetragonal. ⁽³¹⁾	29
Figura 16: Fórmula estrutural do composto obtido por Singh. ⁽³²⁾	29
Figura 17: Estrutura molecular do complexo $[\text{Pd}(\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_4)_2]$. ⁽³⁴⁾	30
Figura 18: Estrutura molecular do complexo proposto por Abbo & Titinchi. ⁽³⁵⁾ 30	
Figura 19: Estrutura molecular do composto proposto por Gong et al. ⁽³⁶⁾	31
Figura 20: Estrutura do composto $[\text{RuCl}_3(\text{DMSO})(\text{dmPz})_2]$. ⁽³⁹⁾	32
Figura 21: Complexo pirazólico proposto por Silva et al. ⁽⁴⁰⁾	32
Figura 22: Estrutura dos ligantes 1-carbamoil-3,5-dimetilpirazol (Cdmpz) e 1-tiocarbamoil-3,5-dimetilpirazol (Tdmpz).	33

Figura 23: Representação da síntese do composto 1, na proporção 1:2.	37
Figura 24: Representação da síntese do composto 2, na proporção 1:2:2.	38
Figura 25: Representação da síntese do composto 3, na proporção 1:4.	38
Figura 26: Representação da síntese do composto 4, na proporção 1:2.	39
Figura 27: Representação da síntese do composto 5, na proporção 1:2:2.	39
Figura 28: Representação da síntese do composto 6, na proporção 1:4.	40
Figura 29: Espectro de Infravermelho dos ligantes Cdmpz e Tdmpz livres.	42
Figura 30: Comportamento vibracional dos compostos com ligante Cdmpz....	45
Figura 31: Modos e coordenação do 1-carbamoilpirazol proposto por Terheijden ⁽⁵¹⁾	47
Figura 32: Espectros de infravermelho dos compostos obtidos com o ligante Tdmpz.	48
Figura 33: Atribuições dos sinais de deslocamento químico do RMN de ¹ H para o ligante Cdmpz.	52
Figura 34: Espectro H ¹ do ligante Cdmpz.	52
Figura 35: Espectro H ¹ do composto 2.	53
Figura 36: Curvas TG e DTA dos ligantes Cdmpz e Tdmpz.	54
Figura 37: Difrátograma de raio-X, método do pó, do resíduo obtido no final da decomposição térmica dos compostos de paládio.	56
Figura 38: Curvas TG/DTA do composto 1.	57
Figura 39: Curvas TG/DTA para o composto 2.	58
Figura 40: Curvas TG/ DTA para o composto 3.	59
Figura 41: Curvas TG/DTA do composto 4.	61
Figura 42: Curvas TG/DTA do composto 5.	62
Figura 43: Curvas TG e DTA do composto 6.	63
Figura 44: Proposição estrutural do composto 1.	64
Figura 45: Proposição estrutural do composto 2.	64
Figura 46: Proposição estrutural do composto 3.	64
Figura 47: Proposição estrutural do composto 4.	65
Figura 48: Proposição estrutural do composto 5.	65
Figura 49: Proposição estrutural do composto 6.	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Lista de procedência dos reagentes e solventes.....	35
Tabela 2: Dados espectroscópicos de infravermelho dos ligantes Cdmpz e Tdmpz.....	43
Tabela 3: Comportamento vibracional dos compostos com ligante Cdmpz.	46
Tabela 4: Comportamento vibracional dos compostos com o ligante Tdmpz. .	49
Tabela 5: Deslocamento químico do espectro RMN dos compostos com ligante Cdmpz.	53
Tabela 6: Dados de estudo térmico dos compostos com ligante Cdmpz.	55
Tabela 7: Dados de comportamento térmico dos compostos com ligante Tdmpz.	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

TG – Termogravimetria

DTA – Análise térmica diferencial

IV – Infravermelho

RMN- Ressonância Magnética Nuclear

Cdmpz- 1-carbamoi-3,5-dimetilpirazol

Tdmpz- 1-tiocarbamoil-3,5-dimetilpirazol

DNA- Ácido desoxirribonucleico

DMSO – Dimetilsulfóxido

DMF – Dimetilformamida

Hpz- Pirazol

Hdmpz- 3,5-dimetilpirazol

Hlpz- iodopirazol

dmpz- ânion 3,5-dimetilpirazolato

LISTA DE SÍMBOLOS

mg- Miligrama

ml- Mililitro

μ - Micro

ν_{as} - Estiramento simétrico

ν_s - Estiramento assimétrico

π - Pi

δ - Deformação angular

cm^{-1} – Centímetros recíprocos

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	Considerações sobre os ligantes pirazólicos	18
1.2	Considerações gerais sobre os pseudo-haletos.....	23
1.3	Considerações gerais sobre compostos de Pd (II)	24
1.4	Considerações gerais sobre compostos de Cu (II)	27
1.5	Aplicações de compostos pirazólicos.	29
2	OBJETIVOS	34
3	PARTE EXPERIMENTAL	35
3.1	Procedência dos reagentes e solventes	35
3.2	Sínteses	36
3.2.1	Síntese do 1-Tiocarbamoil-3,5-dimetilpirazol	36
3.2.2	Síntese do 1-Carbamoil-3,5-dimetilpirazol.....	36
3.2.3	Síntese do composto precursor $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$	36
3.2.4	Síntese do $[\text{Pd}(\text{Cdmpz})_2]$ (1)	37
3.2.5	Síntese do $[\text{Pd}(\text{SCN})_2\text{Cdmpz}]$ (2).....	37
3.2.6	Síntese do $[\text{Cu}(\text{Cdmpz})_2\text{Cl}_2]$ (3)	38
3.2.7	Síntese do $[\text{Pd}(\text{Tdmpz})\text{Cl}_2]$ (4).	38
3.2.8	Síntese do composto $[\text{Pd}(\text{SCN})_2(\text{Tdmpz})]$ (5)	39
3.2.9	Síntese do composto $[\text{Cu}(\text{Tdmpz})\text{Cl}_2]$ (6)	39
3.3	MÉTODOS EXPERIMENTAIS:.....	40
3.3.1	Ponto de fusão	40
3.3.2	Espectroscopia Vibracional na região do infravermelho	40
3.3.3	Análise Termogravimétrica	40
3.3.4	Difração de Raios X – Método do pó	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1	Considerações espectroscópicas dos ligantes pirazólicos	42

4.2	Discussão dos espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos obtidos.....	45
4.3	RMN do composto (2)	51
4.4	Estudo térmico	54
4.5	Proposição estrutural	63
5	CONCLUSÃO.....	67
6	PERSPECTIVAS FUTURAS	69
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70

1 INTRODUÇÃO

A química de coordenação vem, ao longo dos anos, desenvolvendo-se e ganhando força, uma demonstração de sua importância pode ser vista na aplicação de compostos como fármacos; semicondutores; materiais cerâmicos, dentre outras aplicações (1).

Um dos grandes desafios na química é, sem dúvida, o desenvolvimento de espécies moleculares funcionais que poderão levar a dispositivos capazes de desempenhar funções extremamente importantes como: novos medicamentos, sensores e dispositivos termoelétricos dentre outros. Dentro deste contexto, a química de coordenação, vem a explorar novos materiais que sejam capazes de otimizar processos e produtos.(1) (2)

Nas últimas décadas, muito se tem investigado a respeito das potencialidades de compostos pirazólicos e seus derivados, eles têm se revelado bastante versátil quanto suas aplicabilidades que vão desde aplicações farmacológicas aos sensores químicos. (3) Em virtude de sua versatilidade faz-se necessário a investigação de compostos desta natureza.

1.1 Considerações sobre os ligantes pirazólicos

Pertencentes à família dos azóis, os pirazóis são heterocíclicos aromáticos contendo dois átomos de nitrogênio, dispostos nas posições 1,2 de um anel de cinco membros, conforme Figura 1. (3)

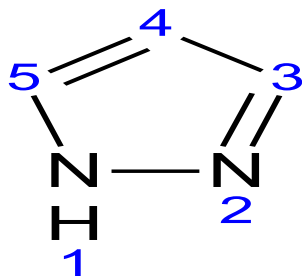


Figura 1: Fórmula estrutural do pirazol.

Uma importante observação a ser feita sobre esta classe de ligantes refere-se a presença de dois átomos de nitrogênio quimicamente diferentes o *N*-pirrólico, que contém um par de elétrons no sistema aromático, e o *N*-piridínico que apresenta par eletrônico que não contribui com a aromaticidade. Desta maneira, os ligantes da classe dos pirazóis podem atuar como base e nucleófilo, o que possibilita a construção de diversas estruturas inorgânicas, deste modo, arquiteturas discretas e poliméricas podem ser formadas mediante formação de ligações coordenadas, e também, espécies supramoleculares auto-organizadas por ligações de hidrogênio e outras interações não covalentes, conforme apresentado na Figura 2. (14)

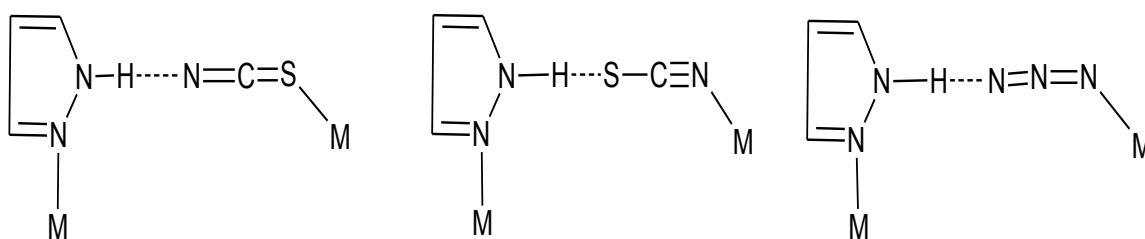


Figura 2: Interação não covalente entre o ligante pirazólico e um pseudo-haleto.

Um outro ponto a ser observado, na estrutura do ligante pirazol, é o de apresentarem excesso de elétrons π pelo fato de 6 elétrons ocuparem apenas 5 orbitais, conforme apresentado na Figura 3. (4) (5)

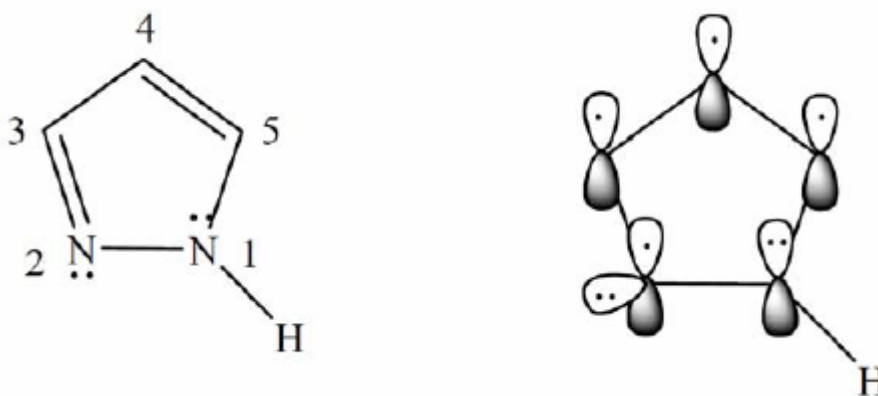


Figura 3: Disposição dos elétrons π no anel pirazólico.

Desde os estudos de Trofimenko em 1972, os complexos pirazólicos vêm atraindo bastante atenção da comunidade científica no que diz respeito às suas

propriedades físico-químicas e biológicas, fato este que permite o estudo de seus compostos em diversos ramos de pesquisa. (6) (7)

Em face de sua vasta aplicação, a química de coordenação de derivados pirazólicos tem sido objeto de inúmeras pesquisas conferindo a esta classe de compostos, sem substituintes coordenantes, modos de coordenação (8) como:

- a) Ligantes neutros monodentados: a coordenação ocorre via átomo de nitrogênio piridínico do pirazol neutro (Figura 4 a);
- b) Ligantes aniônicos monodentados: quando a coordenação se dá por apenas um átomo de nitrogênio do pirazol aniônico (pirazolato) (Figura 4 b);
- c) Ligantes aniônicos exobidentados: quando os dois átomos de nitrogênio do grupo pirazolato ligam-se a centros metálicos diferentes (Figura 4 c);
- d) Ligantes aniônicos endobidentados: ocorre quando os dois átomos de nitrogênio do grupo pirazolato ligam-se simultaneamente ao mesmo centro metálico (Figura 4 d);
- e) Ligantes pentahapto (η^5): ocorre quando todos os átomos do anel pirazolato interagem com o centro metálico, de modo similar ao ânion ciclopentadieno no modo pentahapto (Figura 4 e).

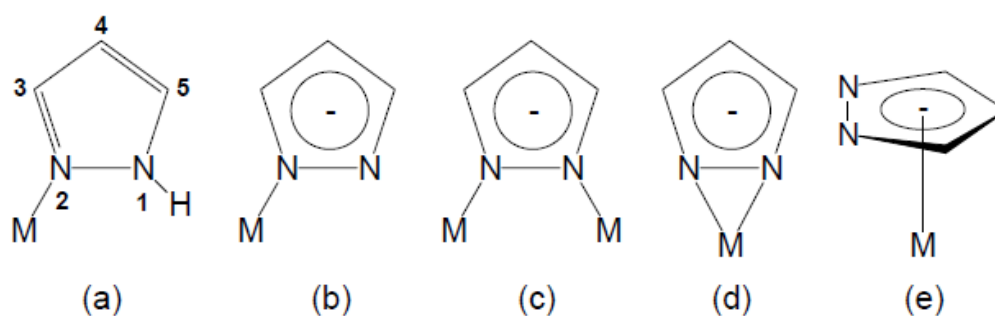


Figura 4: Modos de coordenação dos Pirazóis. (6)

A exemplo, o modo de coordenação neutro monodentado, dentre outros, é o apresentado por Silva et al (9) ao qual são propostas três estruturas, $[\text{CuCl}_2(\text{HPz})_4]$ (Hpz= Pirazol), $[\text{CuCl}_2(\text{HdmPz})_4]$ (HdmPz= 3,5-dimetilpirazol) e

$[\text{CuCl}_2(\text{HIPz})_4]$ (HIPz= Iodo Pirazol) (Figura 5), com o referido modo de coordenação.

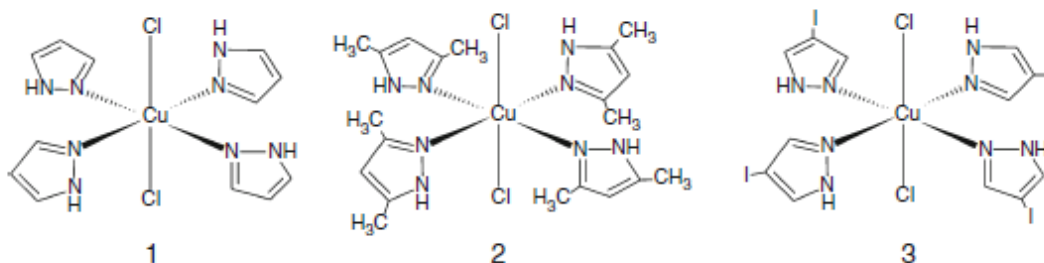


Figura 5: Proposição estrutural dos compostos $[\text{CuCl}_2(\text{HPz})_4]$ (1), $[\text{CuCl}_2(\text{HdmPz})_4]$ (2) e $[\text{CuCl}_2(\text{HIPz})_4]$. (3).⁽⁹⁾

O comportamento exobidentado do grupo pirazolato é observado no complexos $[\text{Pd}(\mu\text{-Pz})_2]_n$, $[\text{Pd}(\mu\text{-mPz})_2]_n$, $[\text{Pd}(\mu\text{-dmPz})_2]_n$, $[\text{Pd}(\mu\text{-IPz})_2]_n$, proposto por Netto et al. (10) (Figura 6)

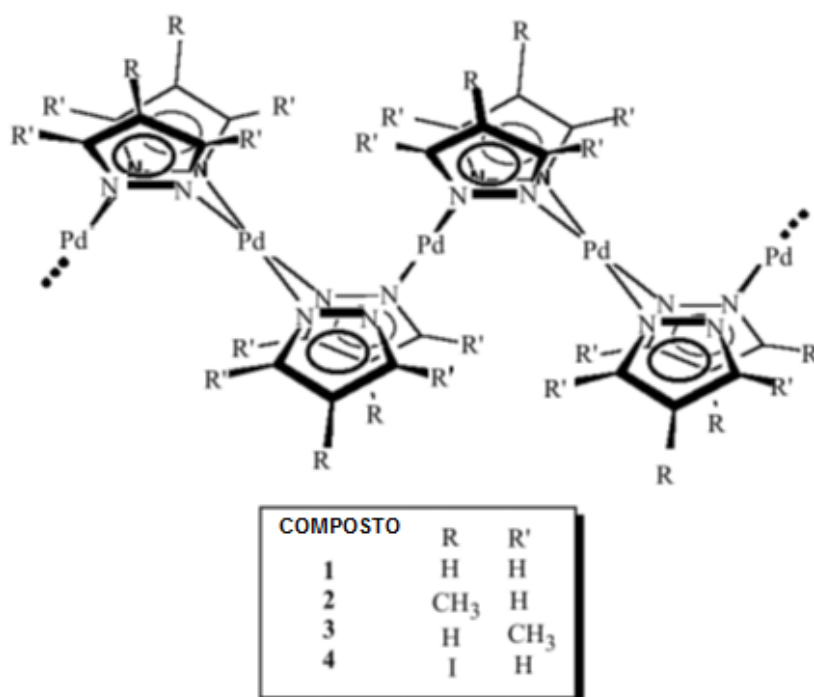


Figura 6: Representação estrutural dos compostos $[\text{Pd}(\mu\text{-Pz})_2]_n$, $[\text{Pd}(\mu\text{-mPz})_2]_n$, $[\text{Pd}(\mu\text{-dmPz})_2]_n$, $[\text{Pd}(\mu\text{-IPz})_2]_n$.⁽¹⁰⁾

No trabalho de Sanz et al (11), foi relatado a determinação da estrutura molecular do complexo $[\text{Zr}(\eta^2\text{-dmpz})_2\text{Cl}_2(\eta^1\text{-dmPz})_2]$ (HdmPz = 3,5-dimetilpirazol) (Figura 7 a), é um exemplo da coordenação no modo endobidentados. Já a coordenação no modo pentahapto (η^5) foi proposta por Arachchige et al (12) que descreveram

a obtenção e a determinação estrutural da espécie $[\text{Os}(\eta^5\text{-3,5-tBupz})(\eta^5\text{-pmCp})]$ (3,5-tBupz= 3,5-di-t-butilpirazolato, pmCp= pentametilciclopentadienil) (Figura 7).

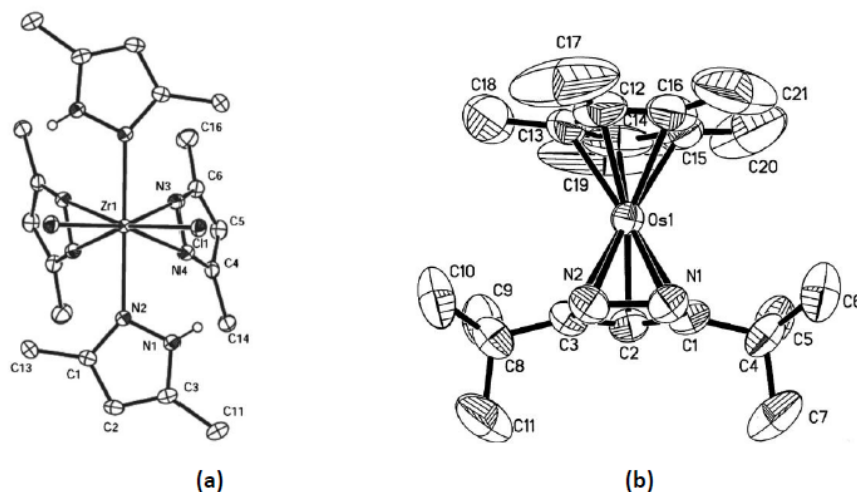


Figura 7: Estruturas moleculares dos compostos $[\text{Zr}(\eta^2\text{-dmpz})_2\text{Cl}_2(\eta^1\text{-dmpz})_2]$ (a) e $[\text{Os}(\eta^5\text{-3,5-tBupz})(\eta^5\text{-pmCp})]$ (b). ⁽¹¹⁾

A presença de grupos substituintes na posição 1 do anel pirazólico pode fomentar uma nova possibilidade de modos de coordenação. O desenvolvimento de estruturas tendo como ponto de partida as possibilidades estruturais de derivados pirazólicos tem motivado a busca por novos compostos e a investigação de suas possíveis aplicações. (13)

A possibilidade de desprotonação do nitrogênio pirrólico nos pirazóis leva à formação do ânion pirazolato, o que possibilita uma diversificada gama de estruturas, pois o íon pirazolato apresenta uma maior variedade de modos de coordenação se comparado ao ligante pirazólico neutro. A Figura 8 apresenta as principais formas de coordenação do ânion pirazolato, aproximadamente vinte modos de coordenação diferentes para o ânion pirazolato foram citados por Halcrow 2009. (15)

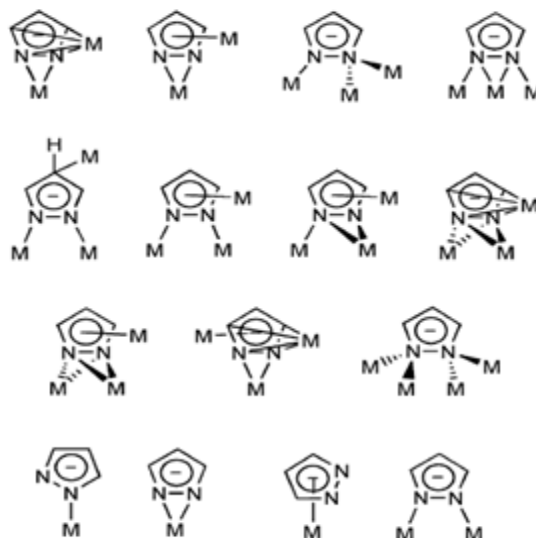


Figura 8: Modos de coordenação do pirazol e do ânion pirazolato. ⁽¹⁵⁾

1.2 Considerações gerais sobre os pseudo-haletos

O termo pseudohaleto, é designado para estruturas atômicas que apresentam propriedades similares aos haletos. Espécies deste agrupamento são monovalente e constituídas de dois ou mais átomos sendo um deles, o nitrogênio. Os íons pseudo-haletos de maior importância são: azida (N_3^-), cianeto (CN^-), cianato (OCN^-), tiocianato (SCN^-), fulminato (CNO^-). ⁽¹⁶⁾ ⁽¹⁷⁾

Apesar da similaridade, há duas diferenças marcantes entre os haletos e os pseudohaletos: Os primeiros constituem ácidos mais fortes do que os segundos sendo que nos pseudohaletos há insaturações que lhe confere propriedades como agentes complexantes e acentuada reatividade, o que possibilita a formação de novas espécies coordenadas a um centro metálico. ⁽¹⁸⁾

O grupo SCN^- pode se coordenar ao metal através do átomo de nitrogênio, ou pelo átomo de enxofre até mesmo por ambos (M-NCS-M). De acordo com a classificação de Pearson “metais duros”, metais da primeira série de transição como Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} e Co^{3+} coordenam-se via átomo de nitrogênio, enquanto que metais “metais moles”, da segunda e terceira séries de transição tais como

Rh, Pd^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} , Ir, Pt^{2+} , Au^+ e Hg^{2+} , coordenam-se pelo átomo de enxofre. Entretanto, o estado de oxidação do metal, a natureza dos ligantes e os efeitos estereoquímica também influenciam os modos de coordenação. (19) A estrutura e os modos de coordenação do íon tiocianato são apresentados na Figura 9:

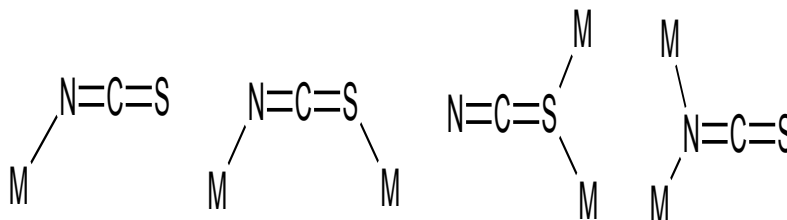


Figura 9: Modos de coordenação dos íons tiocianato.

A associação de pseudo-haletos a compostos pirazólicos, pode fomentar maior variedade estrutural nos complexos produzidos, haja visto sua vasta disponibilidade de formas de coordenação.

1.3 Considerações gerais sobre compostos de Pd (II)

O paládio é um metal raro que compõe o denominado grupo da platina juntamente com outros cinco elementos. O seu estado de oxidação (+II) é o mais importante, ocorrendo em íons hidratados e em complexos. Sua configuração é d^8 , indicando que o nível d está parcialmente preenchido e produz uma estrutura quadrado-planar, ocorrendo quase que invariavelmente em todos os complexos de Pd (II), com exceção de complexos com ligantes volumosos, onde podem ocorrer distorções, no entanto, o paládio pode assumir outros estados de oxidação, como (0), (I), (III) e (IV). Na estrutura quadrática plana, a energia do orbital dz^2 pode ficar menor que a energia do orbital d_{xy} de modo que o desdobramento do campo cristalino passe a corresponder à diferença de energia entre os orbitais dx^2-y^2 e d_{xy} , conforme Figura 10. (20)

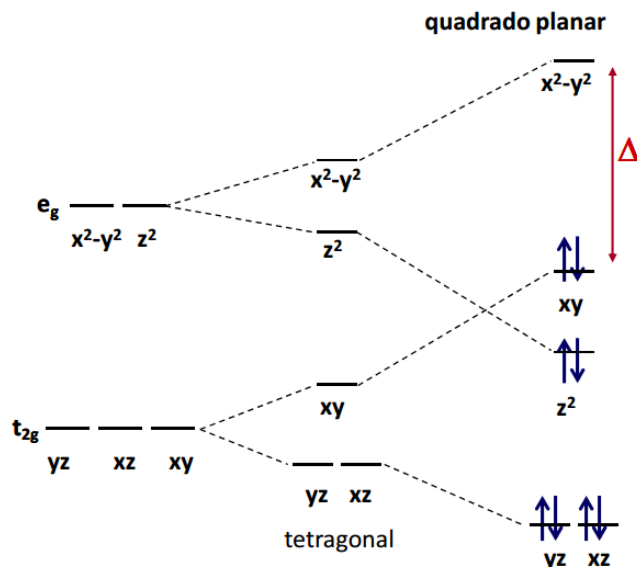


Figura 10: Representação do diagrama de energia para configuração d^8 (20).

De acordo com a classificação de Pearson, o íon Pd (II) é um ácido mole e por essa razão forma ligações mais fortes com bases moles como, por exemplo, I^- , SCN^- e CN^- . As principais diferenças entre ácidos e bases moles e duros estão no tamanho e na polarizabilidade, assim os moles são maiores e mais polarizáveis, enquanto os duros são pequenos e não muito polarizáveis. (20)

Os complexos de paládio são extensivamente investigados há décadas por apresentarem aplicações em catálise (21), automontagem de supramoléculas (22), e no desenvolvimento de novos medicamentos, como agentes antitumorais (23) entre outros.

Dentre as aplicações de compostos de paládio, podemos citar Sachse et al (24), que apresentou em seu trabalho os complexos de paládio (II) $[(LPd_2Cl_3]$ ($L=C_{38}H_{47}Cl_3N_4O$), e $[LPd_2Cl_3]$ ($L=C_{49}H_{51}N_4Cl_{10}$) com elevada atividade catalítica na polimerização do norboneno, vide Figura 11.

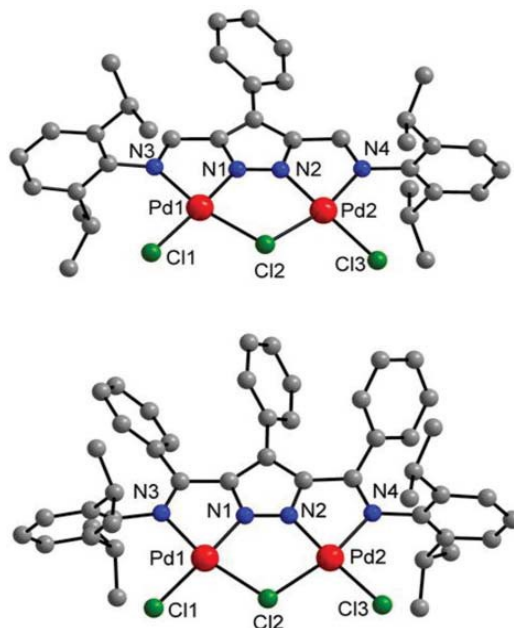


Figura 11: Fórmula estrutural dos compostos $[LPd_2Cl_3]$ e $[LPd_2Cl_3]$. ⁽²⁴⁾

Outro exemplo a citar é o proposto por Adki et al 2005, que investigou o efeito da interação dos complexos $[PdCl_2(1,2-C_3H_7N_2)]$ e $[PdCl_2(1,3-C_3H_{10}N_2)]$ com DNA, e constatou que as estruturas apresentadas, ver Figura 12, podem apresentar efeitos na estrutura ternária do DNA. ⁽²⁵⁾

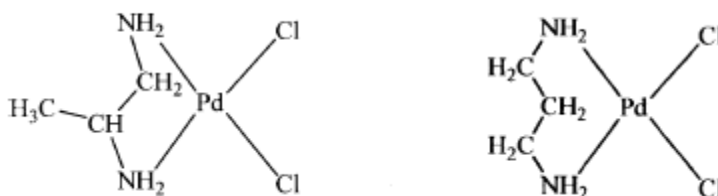


Figura 12: Estruturas moleculares dos complexos $[PdCl_2(1,2-C_3H_7N_2)]$ e $[PdCl_2(1,3-C_3H_{10}N_2)]$. ⁽²⁵⁾

Em seus estudos, Grotjahn et al 2003, investigou as ligações de hidrogênio Intermolecular do grupo N-H em complexos pirazólicos, usando diferentes grupos nas posições 3 e 5.(vide Figura 13) ⁽²⁶⁾

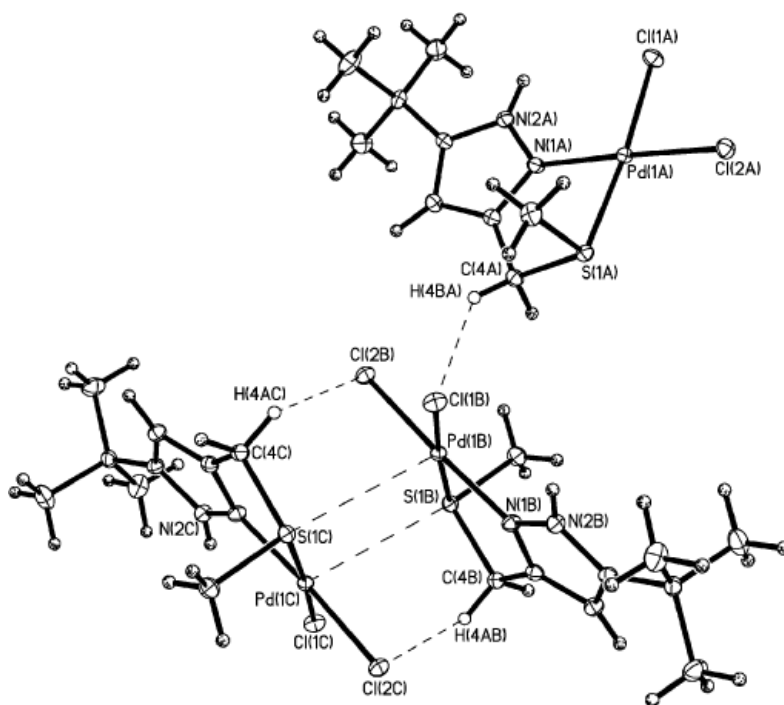


Figura 13: Estrutura do composto proposto por Grotjahn et al 2003. ⁽²⁶⁾

1.4 Considerações gerais sobre compostos de Cu (II)

Devido ao baixo custo e alta disponibilidade, o cobre é facilmente obtido e empregado em síntese de compostos de coordenação. Com o estado de oxidação (II), o cobre apresenta configuração eletrônica (Ar) $3d^9$, o que permite transições eletrônicas internas d-d, geralmente, na região do verde e azul do espectro eletromagnético.

Os complexos de cobre (II) apresentam número de coordenação 4 (tetraédrica ou quadrado planar), 5 (bipirâmide trigonal ou pirâmide de base quadrada) ou 6 (octaédrica) (27), como mostra Figura 14.

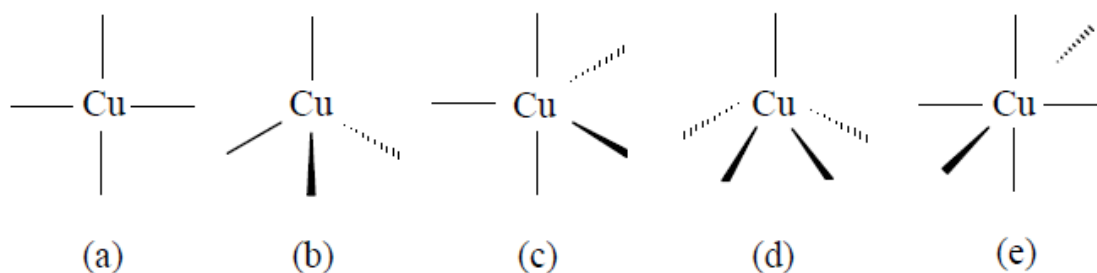


Figura 14: Possíveis geometrias ao redor do centro metálico cobre (II). (a) quadrado planar; (b) tetraédrica; (c) bipirâmide trigonal; (d) pirâmide de base quadrada; (e) octaédrica. ⁽²⁷⁾

Complexos de Cu (II) são paramagnéticos e formam um grande número de compostos com diversos ligantes. Estes apresentam uma grande variedade de distorções, no que diz respeito às geometrias regulares. Sua estereoquímica é fortemente influenciada pela distorção de Jahn-Teller, por consequência do preenchimento do nível e_g não ser simétrico. (28)

Com a quebra da degenerescência, os orbitais e_g e t_{2g} , passam a não ter a mesma energia, sendo assim, o complexo será distorcido. Como orbital dx^2-y^2 está sob a influência dos quatro ligantes que se aproximam ao longo das direções x e y, e por outro lado, o orbital dz^2 está sob a influência de apenas dois ligantes, que aproximam-se segundo a direção z, a energia do orbital dx^2-y^2 aumenta mais do que a do orbital dz^2 , fazendo com que os três elétrons do nível e_g passem a se distribuir como se segue: $(dz^2)^2(dx^2-y^2)^1$. Pelo fato do orbital dz^2 conter dois elétrons, os ligantes que se aproximam segundo a direção z são impedidos de se aproximarem do centro metálico tanto quanto os ligantes que se aproximam ao longo das direções x e y, vide Figura 15. (29) (30)

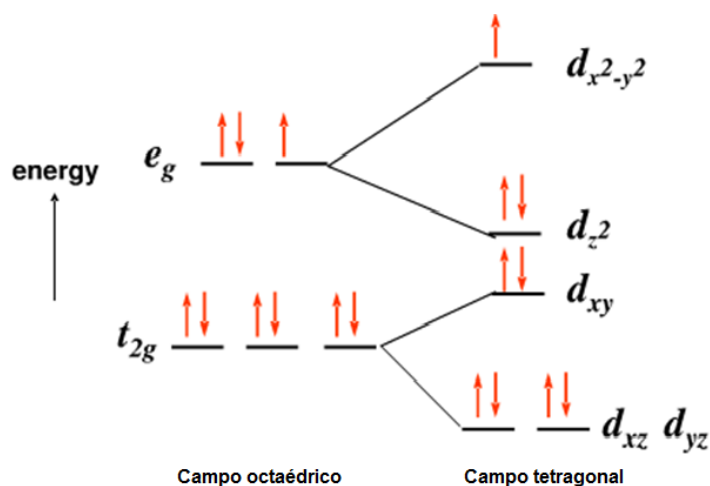


Figura 15: Diagrama de níveis de energia para configuração d^9 em um campo octaédrico e com distorção tetragonal. ⁽³¹⁾

Um exemplo de atividade biológica de complexos de cobre com derivados pirazólicos é foi proposto por Singh et al 2012, no qual, os derivados pirazólicos apresentam maior atividade antibacteriana e antifúngica contra as linhagens de microrganismos, quando complexado ao cobre (II), em comparação aos ligantes livres, conforme exposto na Figura 16. ⁽³²⁾

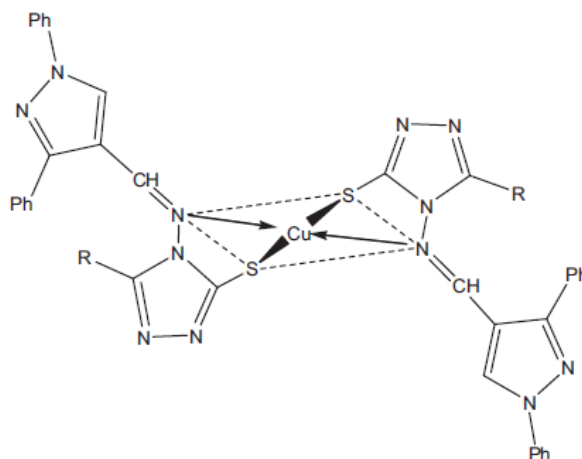


Figura 16: Fórmula estrutural do composto obtido por Singh. ⁽³²⁾

1.5 Aplicações de compostos pirazólicos.

O emprego dos compostos de coordenação como catalisadores tem sido alvo de muitos estudos, devido sua alta sensibilidade e seletividade, além disso, os

processos catalíticos estão presentes em grande parte dos processos industriais de transformação química, ou seja, tem um elevado valor estratégico.

Compostos pirazólicos têm sido empregados com sucesso em diversos sistemas catalíticos. Recentemente, Mkoyi et al 2013 (34) constatou que o complexo de Pd (II) contendo (pirazol-1-il)-4-alcoxi-1-benzeno apresentou moderada atividade catalítica na polimerização do etileno. (Vide Figura 17)

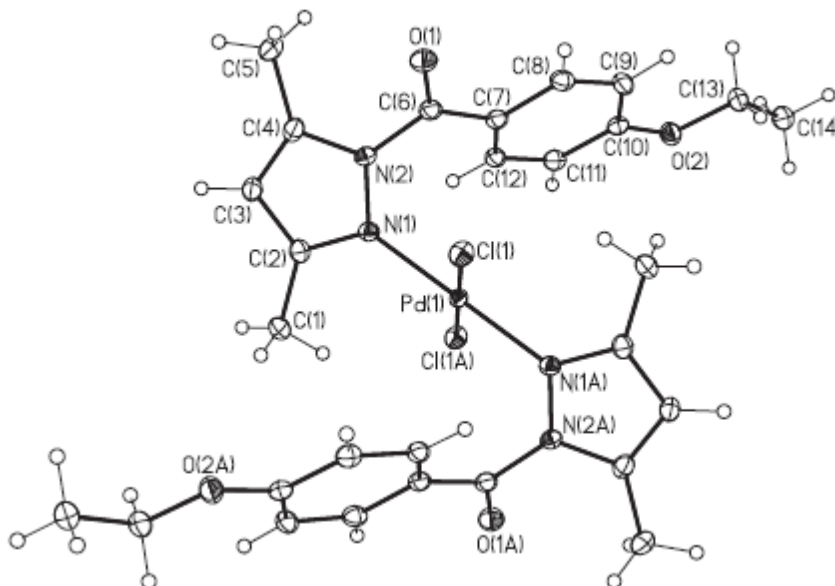


Figura 17: Estrutura molecular do complexo $[Pd(C_{28}H_{32}Cl_2N_4O_4)_2]$.⁽³⁴⁾

Um outro exemplo de sistema catalítico, apresentado na Figura 18, foi proposto por Abbo & Titinchi 2013, em que o composto pirazólico de vanádio apresentou-se altamente ativo na polimerização do etileno. (35)

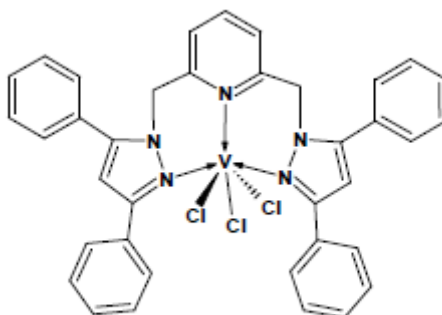


Figura 18: Estrutura molecular do complexo proposto por Abbo & Titinchi. ⁽³⁵⁾

Um outro exemplo, de aplicação dos compostos pirazólicos, é o de Gong et al 2013, que utilizou o complexo pirazólico de Co(II) na polimerização do 1,3-butadieno o qual ofereceu elevada atividade e seletividade à reação, vide Figura 19. (36)

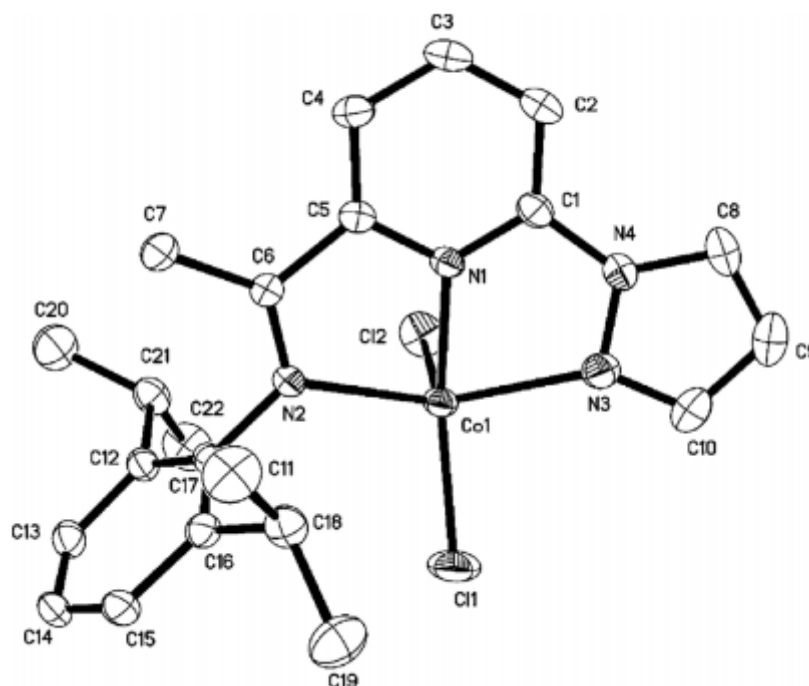


Figura 19: Estrutura molecular do composto proposto por Gong et al. (36)

Noutra frente de aplicação desta classe de compostos o desenvolvimento de novos fármacos vem se fortalecendo nos últimos anos. Inúmeras publicações abordam essa temática, há de se perceber que o volume de trabalhos que tratam de complexos pirazólicos com atividade biológica é muito vasto. Atualmente, pirazóis e os seus derivados vêm amplamente sendo utilizados nos domínios da química medicinal devido à sua atividade biológica. Em particular, eles têm sido relatados para uma ampla gama de atividades farmacológicas como: anticâncer, antimalárica e antimicrobiana. (37) (38)

Um exemplo da aplicação de complexos pirazólicos na área medicinal, é proposto por David et al 2012, no qual foram obtidos resultado significativos da citotoxicidade do composto $[RuCl_3(DMSO-S)(dmpz)_2]$ frente a células de câncer de mama, vide Figura 20. (39)

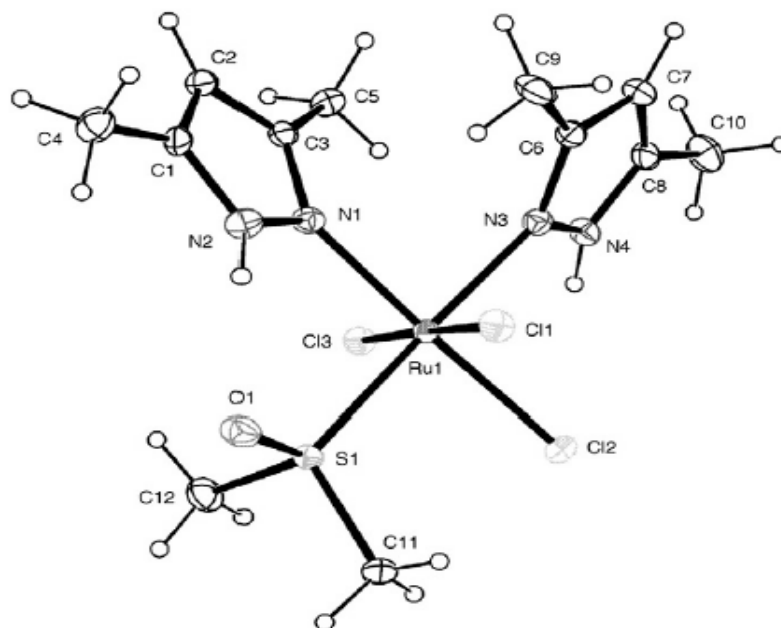


Figura 20: Estrutura do composto $[\text{RuCl}_3(\text{DMSO-S})(\text{dmPz})_2]$. ⁽³⁹⁾

Silva et al. 2010, também investigou a atividade citotóxica de complexos pirazólicos. Neste caso, em seu estudo foi aplicado complexos de Ga (III), ao qual foi verificado grande atividade citotóxica frente ao câncer de próstata e de mama, vide Figura 21. ⁽⁴⁰⁾

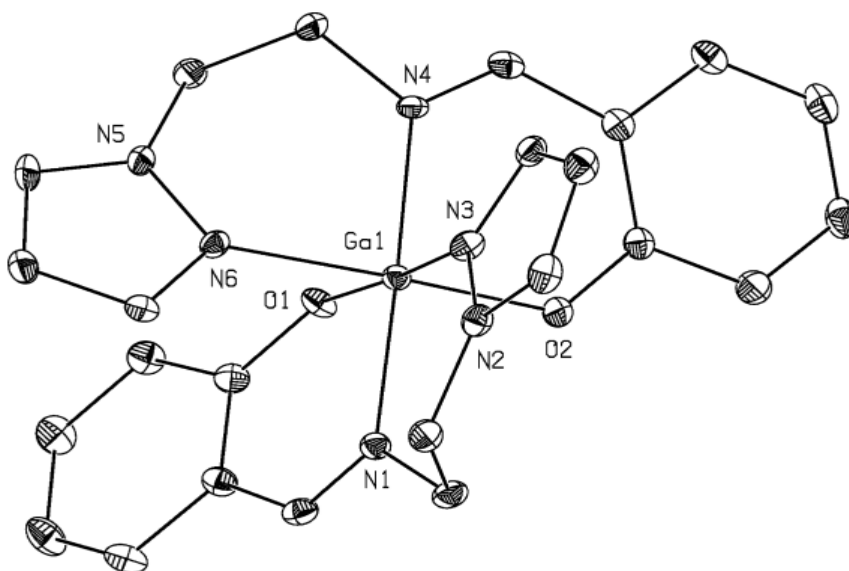


Figura 21: Complexo pirazólico proposto por Silva et al. ⁽⁴⁰⁾

Nas últimas décadas, estruturas contendo anel pirazólicos têm sido amplamente exploradas devido sua flexibilidade de coordenação, neste sentido, este trabalho consiste na síntese e caracterização de compostos pirazólicos contendo os ligantes 1-carbamoil-3,5-dimetilpirazole (Cdmpz) e 1-tiocarbamoil-3,5-dimetilpirazol (Tdmpz). (Figura 22)

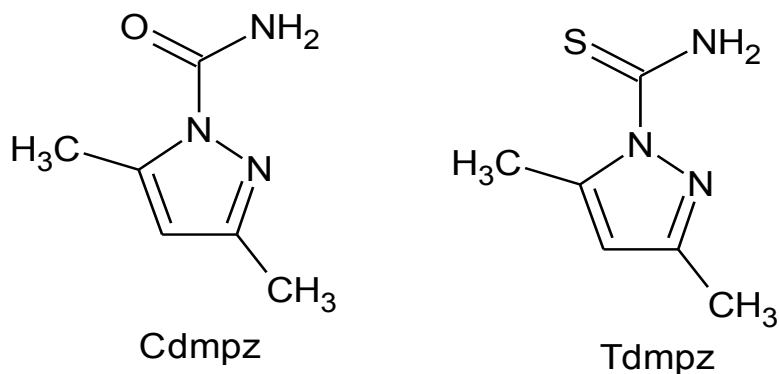


Figura 22: Estrutura dos ligantes 1-carbamoil-3,5-dimetilpirazol (Cdmpz) e 1-tiocarbamoil-3,5-dimetilpirazol (Tdmpz).

É certo que muito há de ser explorado, em face da vasta aplicabilidade de derivados pirazólicos e seus complexos (41) (42), outras possibilidades são apresentadas na literatura o que nos motiva a desvendar e buscar novas aplicabilidades para estes complexos.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo a síntese, a caracterização espectroscópica e térmica de compostos de Cu (II) e Pd (II) contendo os ligantes nitrogenados 1-carbamoil-3,5-dimetilpirazol , 1-tiocarbamoil-3,5-dimetilpirazol, e o pseudohaleto SCN^- bem como, estudo da estabilidade térmica destes compostos.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Procedência dos reagentes e solventes

Para o desenvolvimento do trabalho foram usados os seguintes reagentes e solventes, apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Lista de procedência dos reagentes e solventes.

<i>Reagente</i>	<i>Procedência</i>
Ácido clorídrico	Vetec
Semicarbazida	Fluka analytical
Acetilcetona	Vetec
Acetonitrila	Panreac
Tiosemicarbazida	Aldrich
Cloreto de paládio (II)	Vetec
Solvente	Procedência
Metanol	Dinâmica
Acetona	Alphatec
DMF	Aldrich
DMSO	Aldrich

3.2 Sínteses

O precursor de paládio e os ligantes pirazólicos (1-carbamoil-3,5-dimetilpirazol e 1-tiocarbamoil-3,5-dimetilpirazol) foram preparados conforme descrito em literatura. (43) Tanto os ligantes quanto o precursor de paládio foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho e por análise termogravimétrica.

3.2.1 Síntese do 1-Tiocarbamoil-3,5-dimetilpirazol

Em um erlenmeyer de 200 mL foram adicionados 5,00 g (54,5 mmols) de tiossemicarbazida ($\text{CN}_3\text{H}_5\text{S}$) dissolvida em uma mistura de 125 mL de água destilada e 1 mL de HCl, em seguida um volume de 5,00 mL (47,4 mmols) de 2,5-pentanodiona ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$). A agitação magnética foi mantida durante 4 h em temperatura ambiente. A suspensão foi filtrada e o precipitado branco foi lavado com água e seco a temperatura ambiente. Rendimento: 80 %. (44)

3.2.2 Síntese do 1-Carbamoil-3,5-dimetilpirazol

Em um erlenmeyer de 200 mL foram adicionados 5,00 g (54,5 mmols) de semicarbazida ($\text{CN}_3\text{H}_5\text{O}$) dissolvida em uma mistura de 125 mL de água destilada e 1 mL de HCl, em seguida um volume de 5,00 mL (47,4 mmols) de 2,5-pentanodiona ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$). A agitação magnética foi mantida durante 4 h em temperatura ambiente. A suspensão foi filtrada e o precipitado branco foi lavado com água e seco a temperatura ambiente. Rendimento: 75 %. (45)

3.2.3 Síntese do composto precursor $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$

Em um erlenmeyer de 200 mL de capacidade contendo 40 mL de acetonitrila foram adicionados 1,00 g (11,3 mmols) de cloreto de paládio anidro (PdCl_2). A suspensão foi aquecida a 80 °C sob intensa agitação magnética. Por 30 minutos quando houve formação do precipitado amarelo. Após este tempo, o sólido foi

isolado por filtração. O composto obtido é solúvel em clorofórmio, diclorometano, metanol e acetona. Rendimento: 75%. (43)

3.2.4 Síntese do $[\text{Pd}(\text{Cdmpz})_2]$ (**1**)

O composto (**1**) foi preparado com 100 mg (0,38 mmol) de $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ em 5 mL de metanol. Em seguida foi adicionado 105 mg (0,76 mmol) do ligante 1-carbamoil-3,5-dimetilpirazol em metanol, conforme representado na Figura 23, que originou a uma suspensão amarela. A mistura reacional permaneceu sob agitação magnética durante 2 horas a temperatura ambiente. A suspensão foi filtrada e o sólido amarelo lavado com metanol, seco e armazenado. Rendimento: 48%.

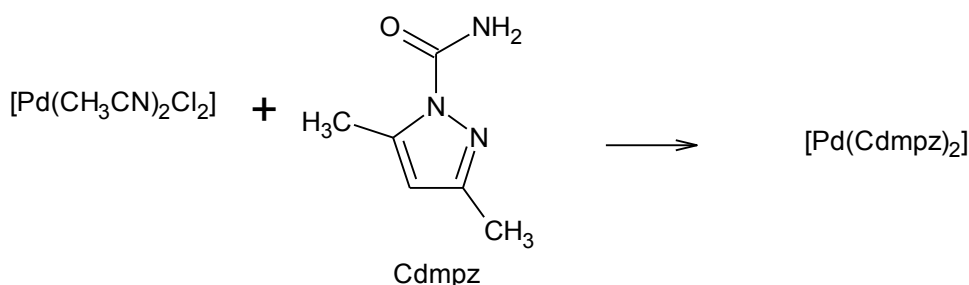


Figura 23: Representação da síntese do composto 1, na proporção 1:2.

3.2.5 Síntese do $[\text{Pd}(\text{SCN})_2\text{Cdmpz}]$ (**2**)

O composto (**2**) foi obtido a partir da reação de 100 mg (0,38 mmol) de $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ com 112 mg (0,78 mmol) do ligante 1-carbamoil-3,5-dimetilpirazol em metanol. Seguido, da adição de 0,045 mg (0,76 mmol) de tiocianato de potássio em metanol, conforme representado na Figura 24, obtendo-se uma suspensão vermelha. A mistura reacional permaneceu sob agitação magnética por 2 horas a temperatura ambiente. A suspensão foi filtrada e o sólido vermelho obtido foi lavado com metanol, seco e armazenado. Rendimento: 36%.

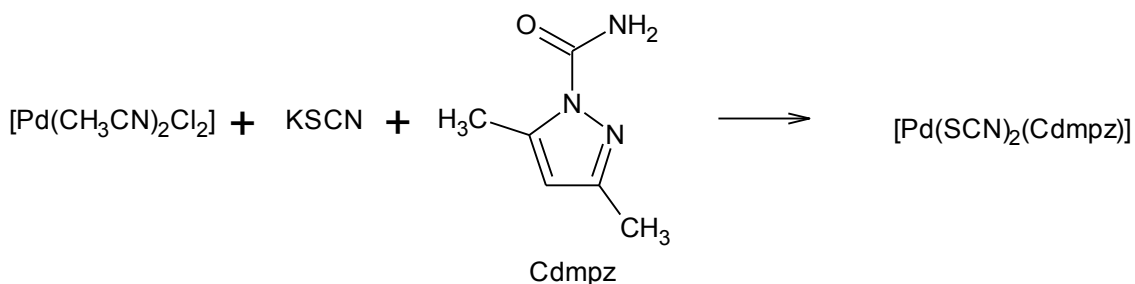


Figura 24: Representação da síntese do composto 2, na proporção 1:2:2.

3.2.6 Síntese do $[\text{Cu}(\text{Cdmpz})_2\text{Cl}_2]$ (**3**)

O composto (**3**) foi preparado a partir da reação de 100 mg (0,59 mmol) de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com 275 mg (0,232 mol) de 1-carbamoyl-3,5-dimetilpirazol em acetona, conforme representado na Figura 25, que originou uma suspensão verde. A mistura reacional permaneceu sob agitação magnética por 2 horas a temperatura ambiente. A suspensão foi filtrada e o sólido verde foi lavado com acetona, seco e armazenado. Rendimento 64%.

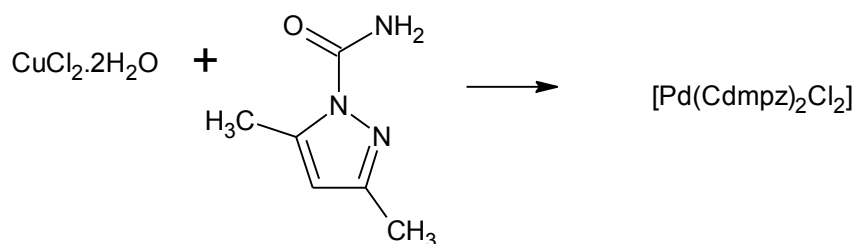


Figura 25: Representação da síntese do composto 3, na proporção 1:4.

3.2.7 Síntese do $[\text{Pd}(\text{Tdmpz})\text{Cl}_2]$ (**4**).

O composto (**4**) foi preparado a partir da reação de 107 mg (0,41 mmol) de $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ com 119 mg (0,82 mmol) de 1-tiocarbamoyl-3,5-dimetilpirazol em metanol, conforme representado na Figura 26, que originou a uma suspensão amarela. A mistura reacional permaneceu sob agitação magnética por 2 horas a temperatura ambiente. A suspensão foi filtrada e o sólido amarelo foi lavado com metanol, seco e armazenado. Rendimento: 49%.

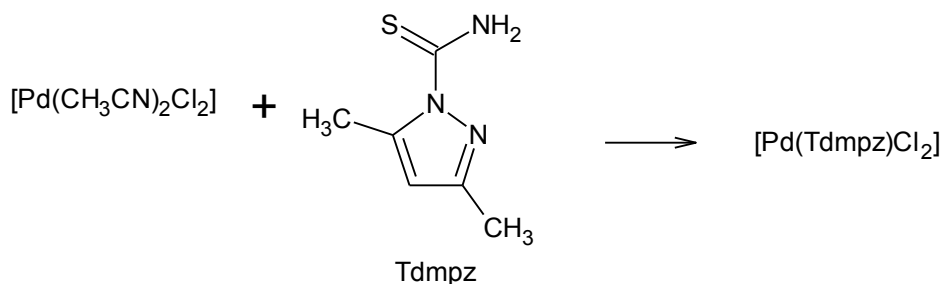


Figura 26: Representação da síntese do composto 4, na proporção 1:2.

3.2.8 Síntese do composto $[\text{Pd}(\text{SCN})_2(\text{Tdmpz})]$ (**5**)

O composto (**5**) foi preparado a partir da reação de 99 mg (0,38 mmol) de $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ com 120 mg (0,78 mmol) de tiocianato de potássio em metanol. Em seguida, adicionou-se 4,5 mg (0,77 mmol) de 1-tiocarbamoil-3,5-dimetilpirazol em metanol, conforme representado na Figura 27, originando uma suspensão de cor castanho. A mistura reacional permaneceu sob agitação magnética por 2 horas a temperatura ambiente. A suspensão foi filtrada e o sólido amarelo foi lavado com metanol, seco e armazenado. Rendimento: 46%.

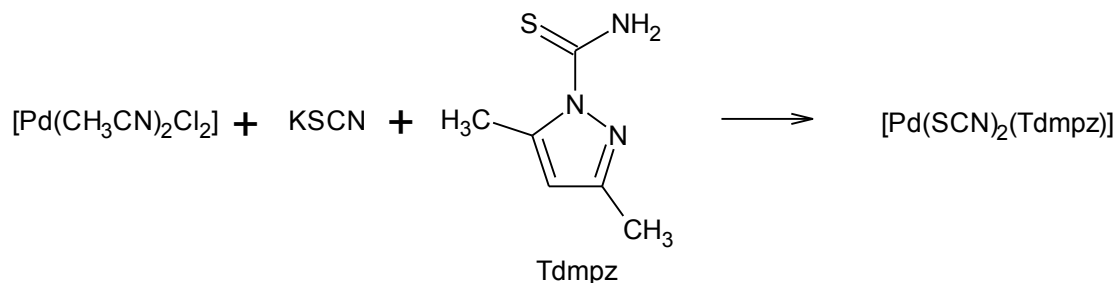


Figura 27: Representação da síntese do composto 5, na proporção 1:2:2.

3.2.9 Síntese do composto $[\text{Cu}(\text{Tdmpz})\text{Cl}_2]$ (**6**)

O complexo (**6**) foi preparado a partir da reação de 110 mg (0,65 mmol) de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 5 mL de acetona com 400 mg (0,260 mmol) de 1-tiocarbamoil-3,5-dimetilpirazol em acetona, conforme representado na Figura 28, originando uma suspensão de cor castanho. A mistura reacional permaneceu sob agitação magnética por 2 horas a temperatura ambiente. A suspensão foi filtrada e o sólido castanho foi lavado com acetona, seco e armazenado. Rendimento: 64%.

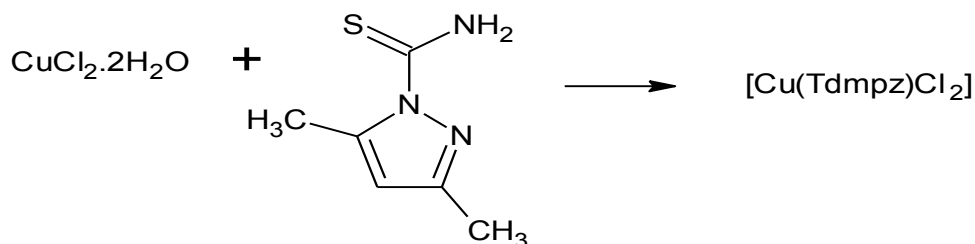


Figura 28: Representação da síntese do composto 6, na proporção 1:4.

3.3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS:

3.3.1 Ponto de fusão

O ponto de fusão das amostras sólidas e secas das substâncias sintetizadas foram determinadas no aparelho Fisaton[®] 430D, que alcança a temperatura máxima de 300 °C.

3.3.2 Espectroscopia Vibracional na região do infravermelho

Os ensaios de espectroscopia vibracional na região do infravermelho, foram realizados nas dependências do núcleo de competências em química de petróleo UFES, com o equipamento Spectrum 400 PerkinElmer[®] pelo método ATR com faixa espectral de 500 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} .

3.3.3 Análise Termogravimétrica

Com intuito de apresentar novos resultados sobre esta classe de compostos, foram estudados os comportamentos térmicos das espécies sintetizadas, as análises térmicas foram processadas no equipamento de análise termogravimétrica modelo SDT Q600 da TA Instruments[®], onde as respectivas massas de 8,67 mg, 7,66 mg, 12,90 mg, 4,02 mg, 7,10 mg e 6,66 mg nas seguintes condições: aquecimento a partir de 20°C a temperatura de 1200°C, com razão de aquecimento de 10°C min^{-1} em ar sintético como atmosfera do forno, com vazão média de 50 mL min^{-1} em cadinhos de α -alumina.

3.3.4 Difração de Raios X – Método do pó

Os difratogramas de raios X, pelo método de pó, dos resíduos formados nas termodecomposições dos compostos de paládio, foram obtidos em um difratômetro de raio-x D8 – ADVANCE (BRUKER axs) utilizando-se radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.541 \text{ \AA}$) monocromatizada por cristal de grafite, configurado com 40 KV e 30 mA, entre 5° e 70° . Os picos foram identificados utilizando a base de dados ICDD70.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Optou-se pela técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho que possibilita a detecção dos modos vibracionais nos grupos funcionais presentes nas moléculas. Sendo apropriada para investigar compostos com pseudohaletos coordenados, pois fornece informações importantes para inferir o seu modo de coordenação. Além disso, permite investigar a presença, e o modo, em que os derivados pirazólicos estão coordenados ao metal. As interpretações dos espectros contribuem bastante com as propostas das fórmulas dos compostos obtidos.

4.1 Considerações espectroscópicas dos ligantes pirazólicos

A Figura 29 e a Tabela 2 mostram os resultados do espectro de infravermelho dos ligantes Cdmpz, Tdmpz e suas respectivas atribuições, nelas podemos observar os modos vibracionais específicos de cada ligante.

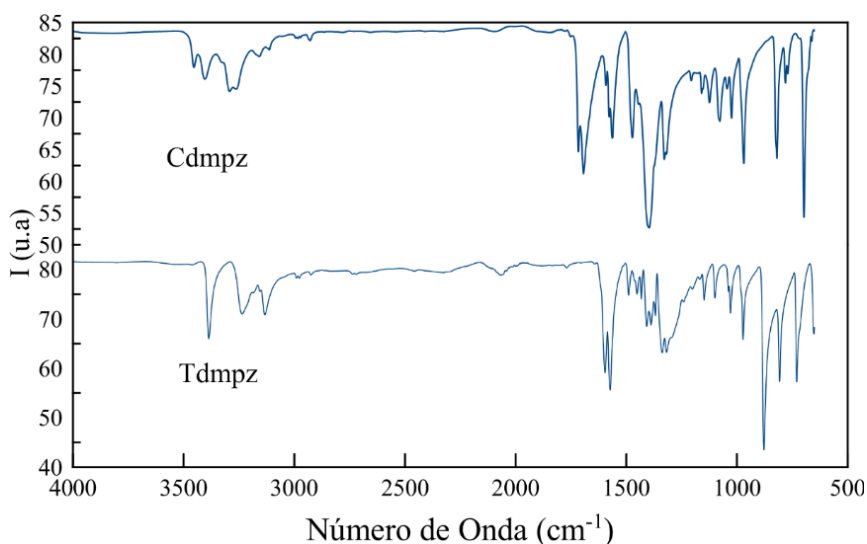


Figura 29: Espectro de Infravermelho dos ligantes Cdmpz e Tdmpz livres.

Tabela 2: *Dados espectroscópicos de infravermelho dos ligantes Cdmpz e Tdmpz.*

Cdmpz	Tdmpz	Atribuições
3427 F	3387 F	$\nu_{as} \text{ NH}_2$
3341 F	3234 F	$\nu_s \text{ NH}_2$
2967 f	3135 m	$\nu_{as} \text{ CH}_3$
2931 f	2980 f	$\nu_s \text{ CH}_3$
1715 F	----	$\delta \text{ NH}_2$
1697 F	---	$\nu \text{ C=O}$
----	1597 F	$\nu_{py} + \delta \text{ NH}_2$
1566 F	1573 F	$\nu \text{ anel}$
---	1342 F	$\delta \text{ NH}_2 + \nu \text{ CN}_{py} + \nu \text{ C=S}$
---	879 F	$\nu \text{ C=S}$

F: forte, m: médio, f: fraco

Tendo em vista as considerações espectroscópicas dos derivados pirazólicos aplicados neste trabalho, os modos vibracionais: $\nu \text{ NH}_2$, respiração do anel, e que os estiramentos característicos da carboníla ou tiocarboníla nos fornecem importantes informações a respeito do modo como os ligantes estão coordenados.

Nos espectros no IV dos ligantes livres, o modo vibracional NH_2 caracteriza-se por uma absorção intensa na região de $3387\text{-}3234 \text{ cm}^{-1}$ devido à existência de ligações de hidrogênio intermolecular. No entanto, essa interação é quebrada

quando o nitrogênio piridínico participa da coordenação a um centro metálico, dessa forma, nota-se que os estiramentos NH apresentam bandas mais finas nos compostos se comparadas aos ligantes livres. (44)

Um ponto de grande relevância a se considerar é o fato de amidas primárias (não substituídas) apresentarem duas bandas de absorção na região N-H, que compreende a faixa de $3427\text{--}3341\text{cm}^{-1}$, enquanto amidas secundárias (monossubstituídas) apresentam apenas uma banda de absorção nessa região. (46)

Outra observação importante trata da desprotonação do grupo NH_2 , Szécsényi *et al* 2003, afirma que a dissociação do grupo amino, pode ser evidenciada pelo espectro de IV com a constatação do desaparecimento da absorção de deformação angular NH_2 , bem como a presença de apenas uma banda de absorção na região de ν_{as} e ν_{s} do grupo NH_2 . (45) (47)

Em uma observação comparativa dos ligantes, vale ressaltar que tioamidas apresentam a banda de absorção correspondente à deformação axial da tiocarbonila, mais conhecida como banda de tioamida I. O grupo $\text{C}=\text{S}$ é menos polar do que o grupo $\text{C}=\text{O}$ e a ligação é consideravelmente mais fraca, por consequência, a banda não é intensa e localiza-se em frequências mais baixas do que a da carbonila, sendo mais susceptível a efeitos de acoplamento (49).

As bandas encontradas no intervalo de $1570\text{--}1395\text{ cm}^{-1}$, $1420\text{--}1260\text{ cm}^{-1}$ e $1140\text{--}940\text{ cm}^{-1}$ possuem contribuição $\nu\text{ C}=\text{S}$, enquanto os estiramentos $\text{C}=\text{O}$ são encontrados na região de aproximadamente 1700 cm^{-1} . (49) A coordenação do ligante via átomo de enxofre da tiocarbonila é diagnosticada por duas observações: pelo deslocamento da banda $\nu\text{ C}=\text{S}$ em 879 cm^{-1} , no Tdmpz livre, para regiões de frequências mais baixas nos espectros de IV dos complexos, e pelo deslocamento da banda de 1340 cm^{-1} , a uma região de maior frequência. (50)

4.2 Discussão dos espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos obtidos

Na Figura 30, são apresentados os espectros de infravermelho dos compostos obtidos com o ligante Cdmpz, em comparação com o espectro vibracional de infravermelho do ligante livre e suas respectivas atribuições. A tabela 3 apresenta as principais atribuições dos compostos em comparação com o ligante livre.

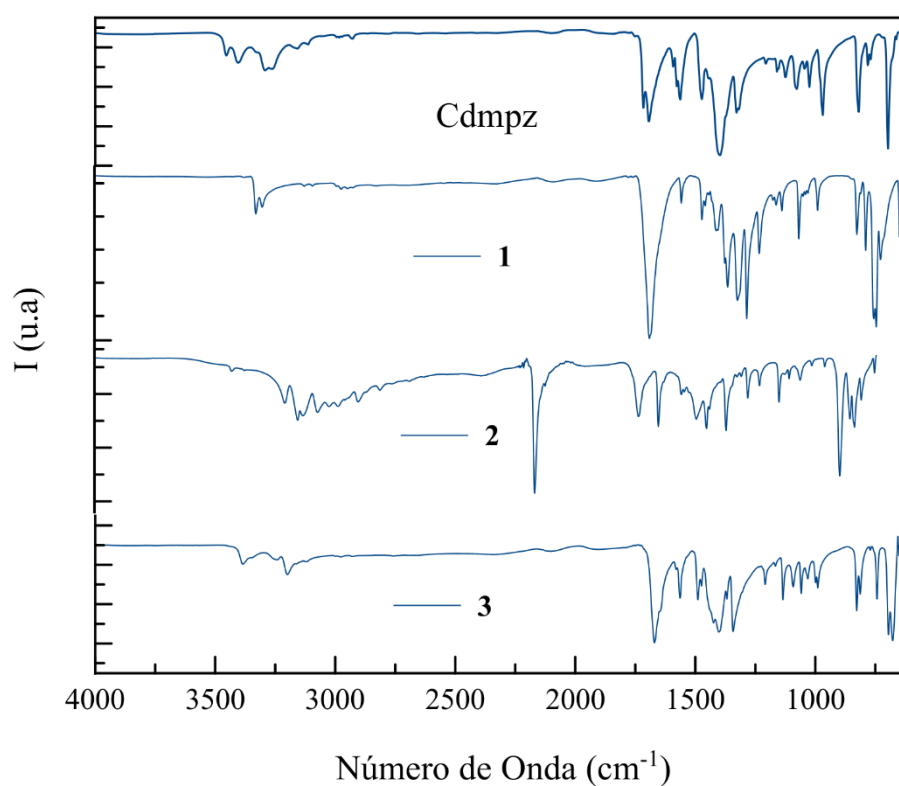


Figura 30: Comportamento vibracional dos compostos com ligante Cdmpz.

Tabela 3: Comportamento vibracional dos compostos com ligante Cdmpz.

Cdmpz	(1)	(2)	(3)	Atribuições
3427 F	3330 m	3190 m	3386 m	$V_{as} NH_2$
3341 F	---	3129 m	3254 m	$V_s NH_2$
2967 f	2997 f	2995 m	2977 f	$V_{as} CH_3$
2931 f	2928 f	2956 m	2929 f	$V_s CH_3$
---	---	2113 F	---	$V_s SCN^-$
1715 F	---	----	1670 m	δNH_2
1697 F	1687 F	1670 F	1645	$V C=O$
1566 F	1560 f	1585 m	1564 m	V_{anel}
1206 f	1237 f	1200 f	1211 m	NN_{py}

F: forte, m: médio, f: fraco

As principais bandas de absorção, para o ligante Cdmpz, podem ser observadas nas regiões em torno de: 3400 cm^{-1} à 3100 cm^{-1} para os estiramentos simétricos e assimétricos de NH_2 , 1715 cm^{-1} para estiramento $C=O$, 1596 cm^{-1} e 780 cm^{-1} para deformação NH_2 e 1566 cm^{-1} para o estiramento de respiração do anel pirazólico. A descrição do espectro vibracional de infravermelho em estruturas contendo o ligante 1-carbamoilpirazol, feita por Terheijden 1980, revela a possibilidade de coordenação bidentada via N, N e N, O. (51) (Figura 31)

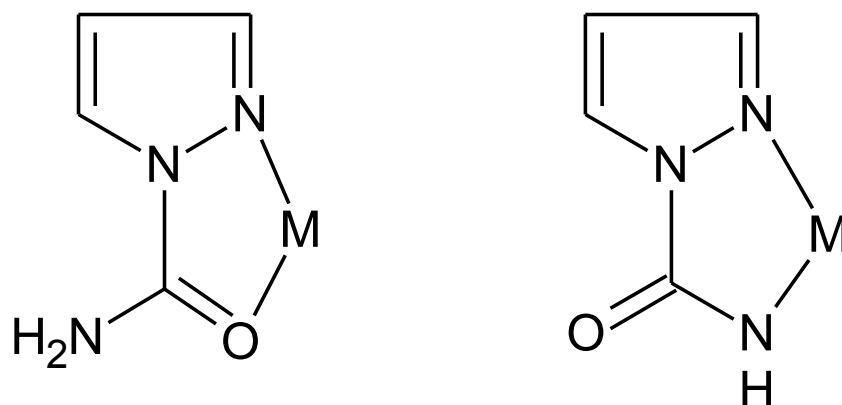


Figura 31: Modos e coordenação do 1-carbamoylpirazol proposto por Terheijden ⁽⁵¹⁾

Evans *et al* 2004, ressalta a influência do meio reacional na desprotonação do grupo amino, em que alguns constituintes da reação podem atuar como bases de Brønsted, favorecendo a desprotonação dos grupos carbamoyl e tiocarbamoyl nos derivados pirazolicos aplicados a este trabalho (48), fato que observado nos derivados sintetizados, já que banda de deformação NH_2 não foi obtidas no espectro de IR de alguns dos compostos obtidos.

Observa-se no composto **(1)**, quando comparado ao ligante livre, deslocamentos das bandas nas regiões de estiramento assimétrico NH, $\text{C}=\text{O}$ e respiração do anel, para regiões de menor energia em: 3330 cm^{-1} , 1687 cm^{-1} e 1560 cm^{-1} , respectivamente. A presença de apenas uma banda na região de estiramento NH_2 , juntamente com o desaparecimento da banda vibracional na região de deformação angular do grupo amino, sugere que neste composto houve desprotonação do grupo carbamoyl, conforme observado por Netto 2005. Fato compatível com a coordenação bidentada do derivado pirazolico ao centro metálico. (52)

Os dados espectroscópicos vibracionais de IV para o composto **(2)** nos leva a deduzir que há desprotonação do grupo carbamoyl. Esse fato foi evidenciado pelo desaparecimento da banda de deformação angular característicos do grupo amino, assim como o desaparecimento dos estiramentos característicos de NH_2 , fato também observado no composto 1.

No espectro do composto nota-se a presença de um único pico na região de $\text{C}=\text{O}$ que encontra-se deslocado para a região de 1670 cm^{-1} , o que reforça a constatação da desprotonação do grupo amino. A coordenação do tiocianato S-

terminal é evidenciada com a presença de um pico de forte intensidade na região de 2113 cm^{-1} , a presença do pseudo-haleta SCN^- torna as bandas NH menos definidas no composto **(2)**.

A observação do espectro de IV do composto **(3)** possibilita a constatação da presença dos estiramentos NH_2 deslocados para a região de menor número de onda em 3386 cm^{-1} , nota-se ainda, deslocamentos do estiramento C=O para 1670 cm^{-1} e respiração do anel para 1564 cm^{-1} , com base nestes dados foi observado que não ocorre desprotonação do ligante pirazólico neste composto, mas ocorre coordenação via nitrogênio piridínico pelo deslocamento da banda em 1200 cm^{-1} para 1211 cm^{-1} .

O conjunto de observações acerca deste composto, nos permite perceber que há um deslocamento no estiramento do grupo C=O , de 1697 cm^{-1} para 1670 cm^{-1} . Tendo em vista que a formação de um ambiente octaédrico no entorno do átomo de cobre seja energeticamente favorável, adotou-se que o ligante pirazólico coordena o centro metálico na posição equatorial de forma bidentada através do N-piridínico do anel pirazólico e do oxigênio do grupo carbamoiil.

Na Figura 32 e Tabela 4 estão expostos os espectros de IV dos compostos com ligante Tdmpz e suas respectivas atribuições.

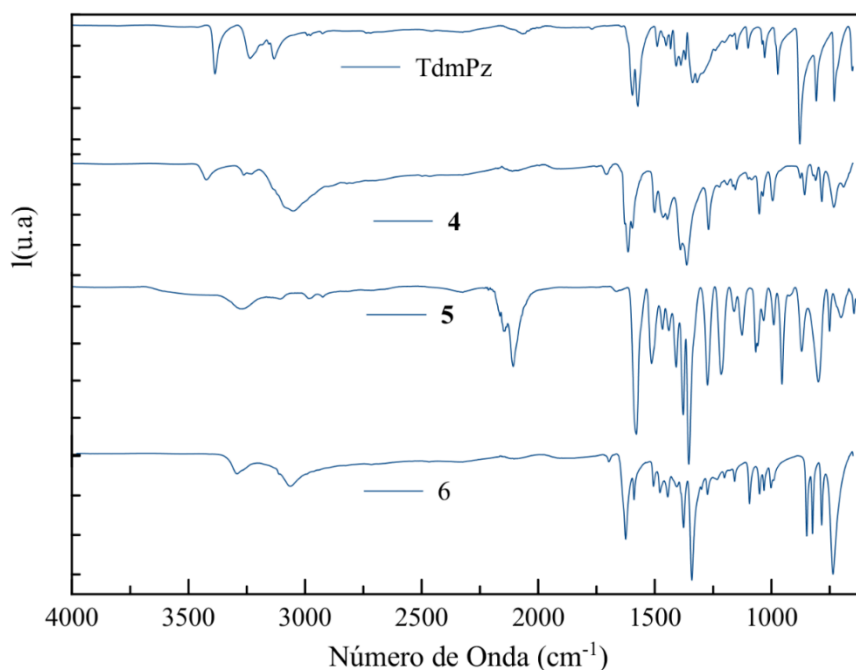


Figura 32: Espectros de infravermelho dos compostos obtidos com o ligante Tdmpz.

Tabela 4: Comportamento vibracional dos compostos com o ligante Tdmpz.

Tdmpz	4	5	6	Atribuições
3387 F	3423 m	-----	3293 m	$V_{as} NH_2$
3234 F	3262 m	3271 f	----	$V_s NH_2$
3135 m	-----	3107 f	3067 m	$V CH$
2980 f	-----	2978 f	----	$V_{as} CH_3$
-----	-----	2112 m	----	$V_{as} SCN^-$
1597 F	1616 F	---	1627 F	$V_{py} + \delta NH_2$
1573 F	1595 F	1581 F	1591 m	V_{anel}
1493 m	1501 m		1480 F	$V_{py} + \delta CH_3 + VC-CH_3$
1342 F	1362 F	1356 F	1344 F	$\delta NH_2 + VCN_{py} + VC=S$
-----	1223 m	1216 F	1201 f	$V NN_{py}$
878 F	858 F	876 m	852 m	$V C=S$

F: forte, m: médio, f: fraco

Em relação ao espectro de IV do Tdmpz livre, nota-se uma mudança quando comparado aos demais espectros dos compostos, fato este que indica a coordenação do ligante ao centro metálico. As frequências observadas no IV na região de $3400 - 3100\text{ cm}^{-1}$ decorrentes dos estiramentos assimétricos e simétricos do grupo NH_2 estão mais alargadas e deslocadas para frequências mais altas nos compostos 4 e 5, indicando a presença de ligações de hidrogênio intermolecular. (49)

Ainda sobre o ligante Tdmpz livre, o estiramento C=S aparece em 878 cm^{-1} , a ligação do derivado pirazólico ao metal causou a redução da energia deste modo vibracional devido a interação do enxofre com o centro metálico, que por consequência enfraquece a ligação C=S, deslocando as bandas referentes a este estiramento para região de mais baixa energia. No entanto, ocorre um fortalecimento da ligação C-NH₂ deslocando a banda ν C-NH₂ nos espectros dos compostos para uma região de frequência mais alta em relação ao Tdmpz. Deve-se lembrar ainda, que as vibrações relacionadas aos átomos de S e N que estão coordenados ao metal aparecem geralmente acopladas fortemente com outras bandas, principalmente devido à formação do metalociclo e sendo assim, não possuem um valor que permita diagnosticá-la de forma precisa (44).

Algumas mudanças nos modos vibracionais da tioamida e dos nitrogênios do anel pirazólicos são esperadas, como resultado da interação entre o ligante e o metal. O principal efeito observado é o aparecimento de duas novas bandas nos espectros dos complexos. Uma ocorrendo na região entre $1294 - 1271\text{ cm}^{-1}$ atribuídas ao estiramento N-N do anel pirazólico e a outra na região entre $1211 - 1198\text{ cm}^{-1}$ referente à deformação no plano da ligação 4-H.

O íon tiocianato possui vários modos de coordenação. Ele pode coordenar-se a um único metal (coordenação terminal) ou a dois ou mais centros metálicos (coordenação em ponte). Além de poder se coordenar tanto pelo átomo de nitrogênio (NCS-) como pelo átomo de enxofre (SCN-), isotiocianato e tiocianato respectivamente. De acordo com os conceitos de Pearson (53), o nitrogênio terminal deste íon é uma base dura enquanto o enxofre terminal é uma base mole. Consequentemente, a ligação pelo nitrogênio é esperada ocorrer com íons metálicos duros e a coordenação via átomo de enxofre deve se realizar com íons metálicos moles, podendo em alguns casos ocorrer, ocorrer simultaneamente M-SCN e M-NCS.

Observa-se, no composto **4**, um deslocamento das bandas referentes a ν_{NH_2} na faixa de $3387\text{--}3234\text{ cm}^{-1}$ no ligante livre para $3423\text{--}3262\text{ cm}^{-1}$ no complexo metálico além do deslocamento da banda referente a $\nu_{\text{C=S}}$ em 878 cm^{-1} no ligante para 858 cm^{-1} . Esse conjunto de observações sugerem a coordenação através do enxofre da tioamida. ROCHA et al 2010, ressalta que o surgimento de um

estiramento na região de 1200 cm^{-1} , inexistente no ligante livre, juntamente com o deslocamento da banda atribuída a respiração do anel, indica que a coordenação do ligante ao centro metálico se deu via nitrogênio piridínico do anel pirazólicos, fato observado em nossos resultados.

Na região de $1597\text{-}1573\text{ cm}^{-1}$ nos espectros de tioamidas primárias, encontra-se a banda resultante da deformação angular NH_2 , acoplada às vibrações de estiramento da tiocarboníla ($\text{C}=\text{S}$) e de estiramento C-N . No espectro de IV do composto **5**, essa banda se faz inexistente, o que sugere a desprotonação do grupo amino. A presença de um forte estiramento em 2112 cm^{-1} indica a presença de tiocianato no modo S-terminal.

Para o composto **6**, nota-se que as bandas referentes aos estiramentos simétricos e assimétricos de NH_2 sofrem uma considerável redução. Essa observação fica ainda mais evidente quando constatada a presença de deformação NH_2 no composto, sugerindo então que o grupo amino do ligante não sofre desprotonação. Esse fato, juntamente com o deslocamento observado na região de $\text{C}=\text{S}$, são fortes evidências de que temos coordenação via enxofre da tioamida e N-piridínico, nesse composto.

4.3 RMN do composto (2)

Por serem diamagnéticos, características que permitem a investigação espectroscópica por ressonância magnética nuclear, os compostos que contém paládio foram estudados por RMN. No entanto, devido à baixa solubilidade dos compostos nos solventes DMSO, diclorometano, clorofórmio e DMF, só foi possível obter espectro do composto **2** por ter apresentado melhor solubilidade em DMF.

Analisando o espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H do ligante Cdmpz livre pode-se notar os cinco sinais referentes aos hidrogênios presentes na molécula (Figura 33). Sendo dois singletos de campo baixo em 7,10 e 5,53

ppm e atribuídos aos deslocamentos químicos dos hidrogênios do grupo NH_2 . O sinal observado em 5,88 ppm e atribuído ao H-4 do anel pirazólico e os singletos dos hidrogênios metílicos ocorrem em 2,51 ppm (5- CH_3) e 2,17 ppm (3- CH_3). Os hidrogênios da metila na posição 5 encontram-se mais desprotegidos quando comparados aos hidrogênios da metila 3, devido a sua proximidade ao grupo carbamóil. (Figura 34)

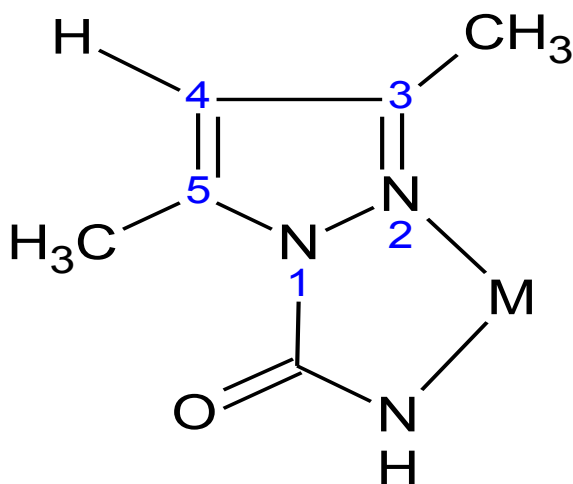


Figura 33: Atribuições dos sinais de deslocamento químico do RMN de ^1H para o ligante Cdmpz.

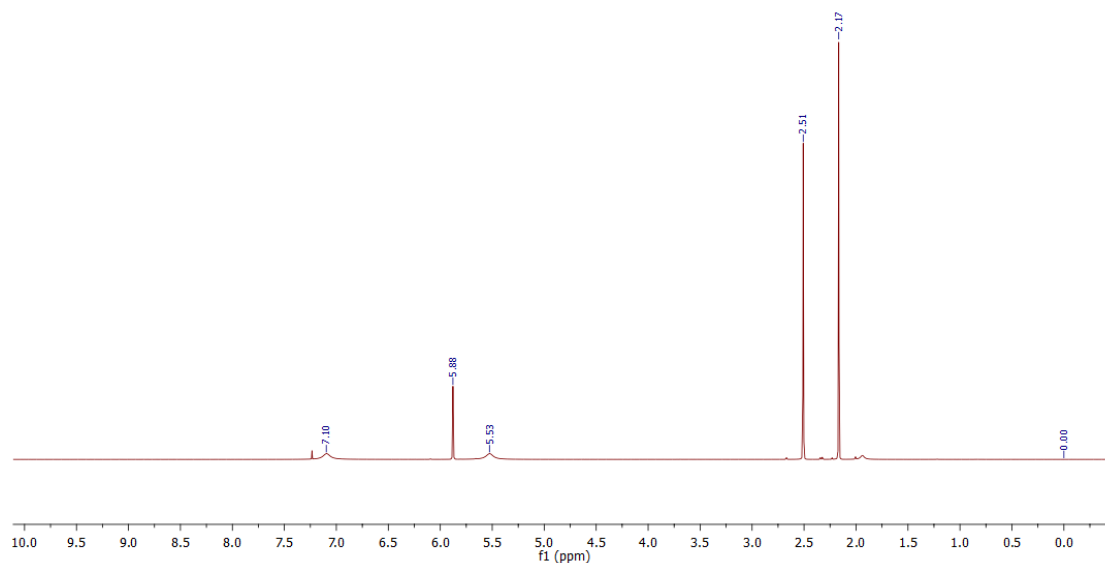


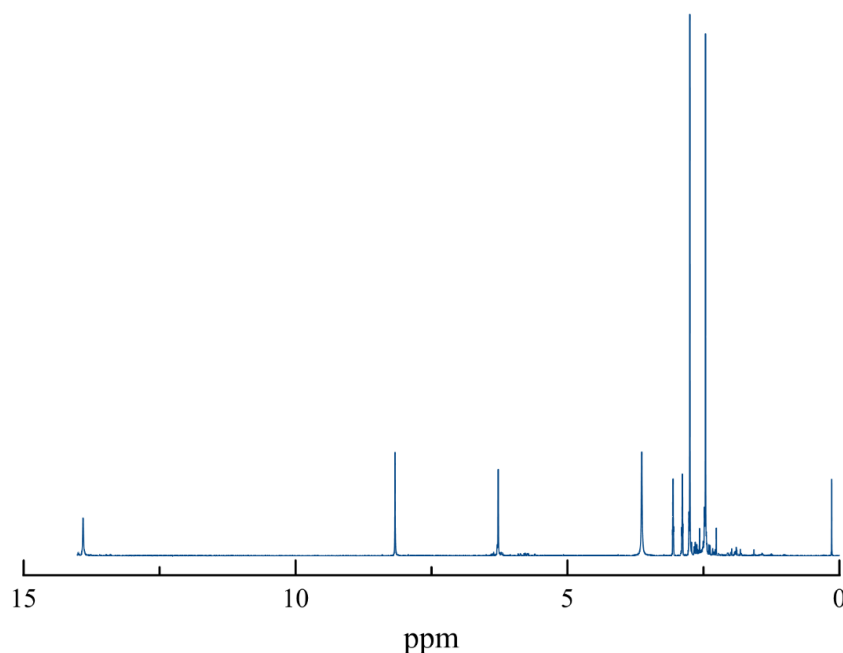
Figura 34: Espectro ^1H do ligante Cdmpz.

Tabela 5: Deslocamento químico do espectro RMN dos compostos com ligante Cdmpz.

Cdmpz	Cdmpz livre	Composto 2
3-CH₃	2,17	2,46
H-4	5,89	6,27
5-CH₃	2,51	2,75
NH₂	5,53	13,77
	7,11	

Em uma breve comparação dos espectros dos compostos com o ligante livre, observa-se significativos deslocamento dos sinais nos compostos obtidos, por efeito da coordenação ao centro metálico.

Para o composto 2, observa-se que os seguintes deslocamentos químicos: 3-CH₃ e 5-CH₃, em 2,46 ppm e 2,75 ppm respectivamente. O sinal referente ao hidrogênio na posição 4 do anel aparece na região de 6,27 ppm, e o sinal referente ao hidrogênio do grupo amino em 13,77 ppm. Os sinais observados em 2,75 ppm, 2,92 ppm e 8,03 ppm refere-se ao solvente dm, e o sinal em 3,45 ppm à água presente no solvente. (Figura 35)

**Figura 35:** Espectro H¹ do composto 2.

A investigação do espectro de RMN ^1H do composto 2 nos revela que o ligante Cdmpz, neste caso, sofre desprotonação do grupo amino fato constatado com presença de um único sinal na região de 13,77 ppm decorrente da perda do efeito mesomérico do par de elétrons não compartilhado no nitrogênio e da dupla ligação da carboníla. Este efeito é perceptível no ligante livre onde temos sinais distintos para cada hidrogênio do grupo amino, no entanto a perda dele justifica a coordenação por parte do nitrogênio ao centro metálico e a integral deste sinal indica a existência de apenas um hidrogênio no grupo amino.

4.4 Estudo térmico

As curvas TG/DTA dos ligantes Cdmpz e Tdmpz mostraram que suas decomposições térmicas (Figura 36), ocorrem em dois eventos endotérmicos, referente a queima do material carbonáceo, em que temos a decomposição do Cdmpz em torno de 100°C, e 95°C para o ligante Tdmpz. Não foi observado resíduo de decomposição revelando a perda total de massa do composto.

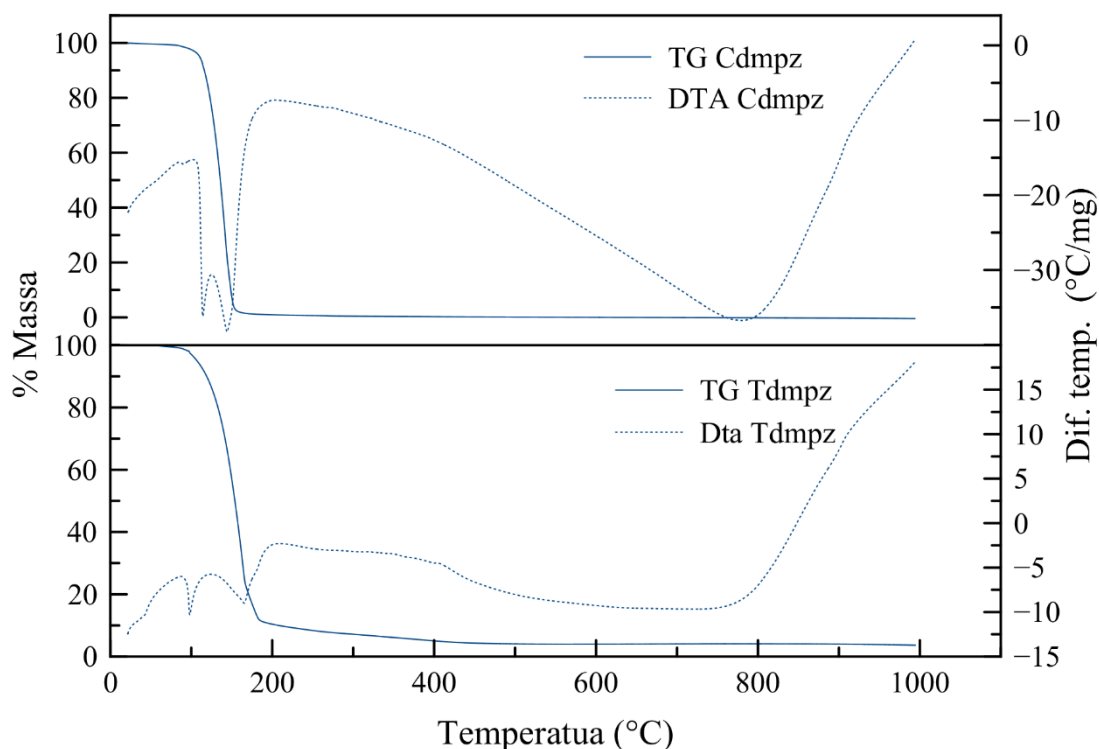


Figura 36: Curvas TG e DTA dos ligantes Cdmpz e Tdmpz.

Observou-se que a decomposição térmica dos ligantes ocorre em uma única etapa, a ela está associada dois eventos endotérmicos entre 100 ° C e 200°C. O comportamento térmico de compostos contendo pseudohaletos e ligantes pirazólicos vem sendo explorados nos últimos anos, mas o número de trabalhos publicados comparando estabilidade térmica desse tipo de complexos é ainda escasso, na Tabela 7 são apresentados os dados de análise termogravimétrica dos compostos com o ligante 1-carbamoil-3,5-dimetilpirazol, bem como suas respectivas atribuições.

Tabela 6: Dados de estudo térmico dos compostos com ligante Cdmpz.

Composto	Etapa	$\Delta m\%$		Picos DTA/°C		Atribuições
		Obt.	Calc.	Endo.	Exo.	
[Pd(Cdmpz) ₂]	1	72,93	72,75	252	346	- 2 Cdmpz
	2	3,53	3,49	----	----	+ 0,55 O ₂
	4	4,26	4,21	826	----	-0,55 O ₂
	<i>Resíduo</i>	26,37	26,45			
[Pd(SCN) ₂ (Cdmpz) ₂]	1	72,28	72,17	244, 262	483	-1Cdmpz, - 2SCN ⁻
	2	1,42	1,24	----		+0,15 O ₂
	3	1,51	1,24	----	840	- 0,15 O ₂
	<i>Resíduo</i>	27,61	27,59			
[Cu(Cdmpz) ₂ Cl ₂]	1	33,81	33,74	143	---	-1 Cdmpz
	2	33,65	33,74	---	276, 334	-1 Cdmpz
	3	13,11	12,85	---	---	- 2 Cl ⁻ + 0,5 O ₂
	<i>Resíduo</i>	19,42	19,35			

Os resultados de termogravimetria (TG) e de análise térmica diferencial (DTA) são discutidos a seguir, sendo que para os compostos de paládio, o resíduo final foi paládio metálico, fato este comprovado pelo difratograma de raios-x (ver Figura 37).

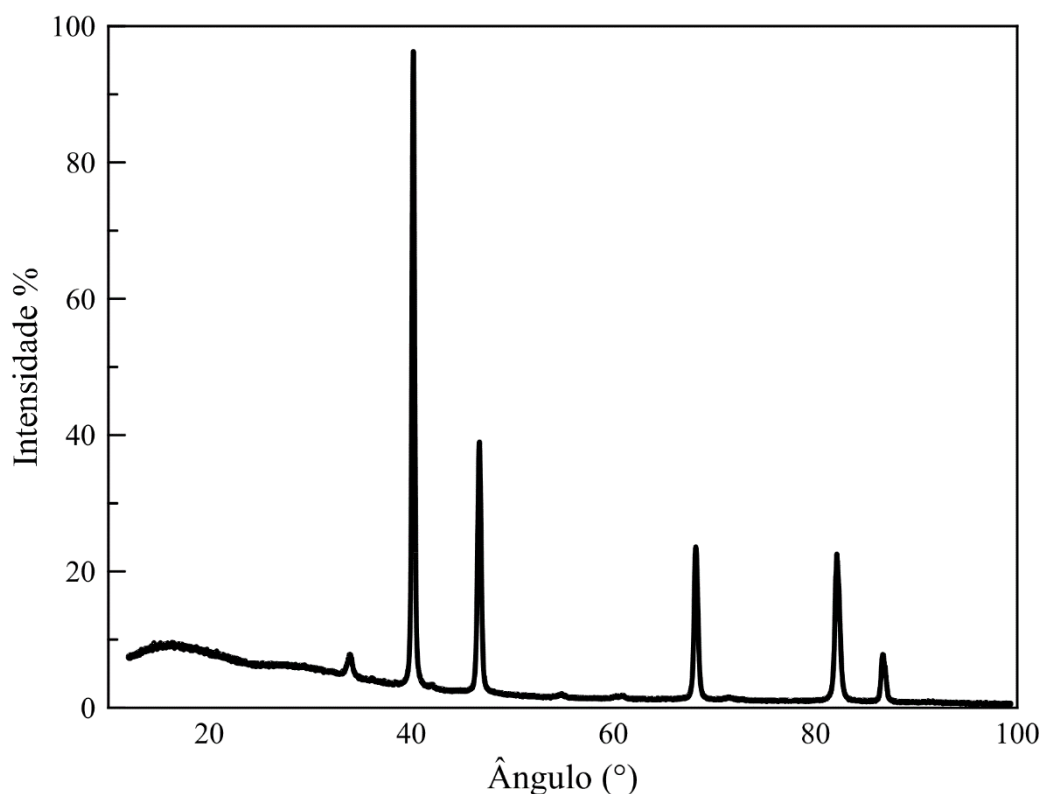


Figura 37: Difratoograma de raio-X, método do pó, do resíduo obtido no final da decomposição térmica dos compostos de paládio.

- Curvas TG/ DTA do composto 1

Com o estudo da curva TG/DTA do composto **1** (Figura 38) observou-se três etapas de decomposição térmica, sendo que a primeira foi iniciada a 252°C e se refere a perda dos ligantes pirazólicos. Posteriormente, ocorreu um evento exotérmico em 346 °C que indica a pirólise do ligante remanescente. Na terceira etapa é possível constatar um ganho de massa correspondente a formação de óxido de Paládio e sua posterior perda de massa indicado na curva DTA como um evento endotérmico, o resíduo final foi paládio metálico com 26,37 % em massa.

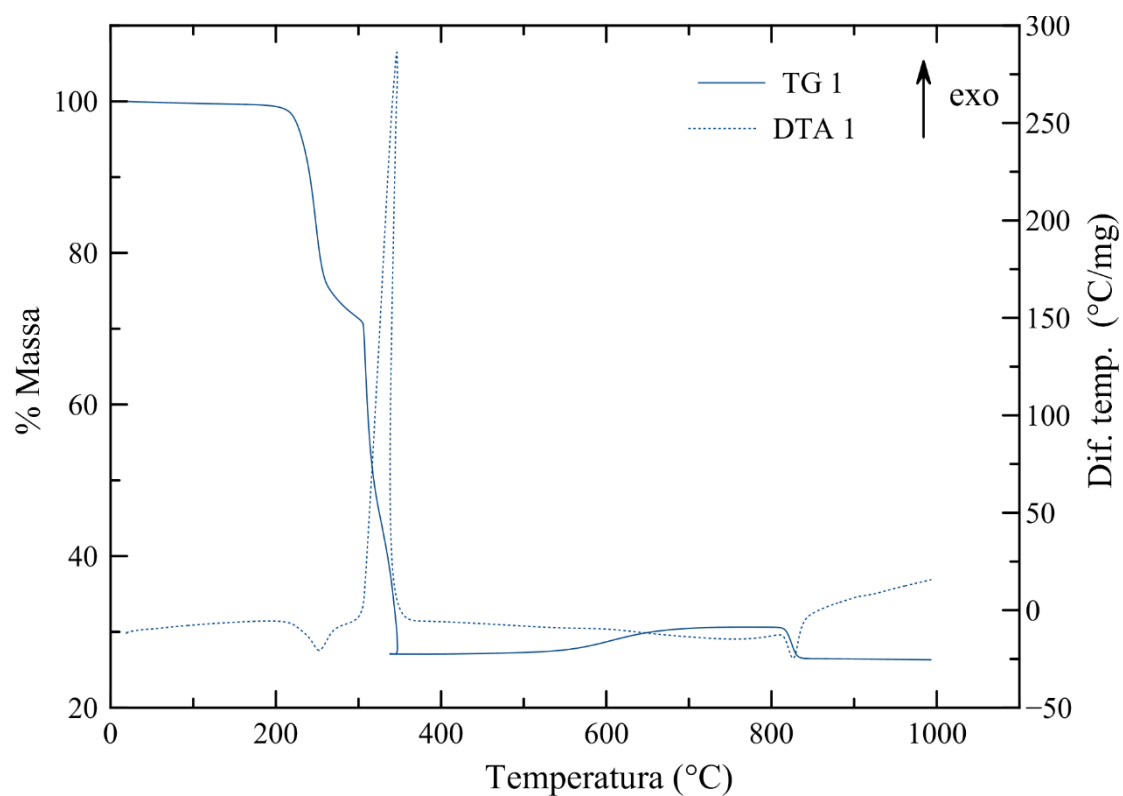


Figura 38: Curvas TG/DTA do composto 1.

- Curvas TG/DTA do composto 2

O estudo da curva TG do Composto **2** (Figura 39) revela três eventos térmicos, no primeiro evento a perda do ligante Cdmpz juntamente a perda de dois tiocianatos. Em seguida ocorre a formação do óxido de paládio, que posteriormente é decomposto a paládio metálico, representado por um evento endotérmico na curva DTA em 840°C obtendo-se 27,61% em massa como resíduo.

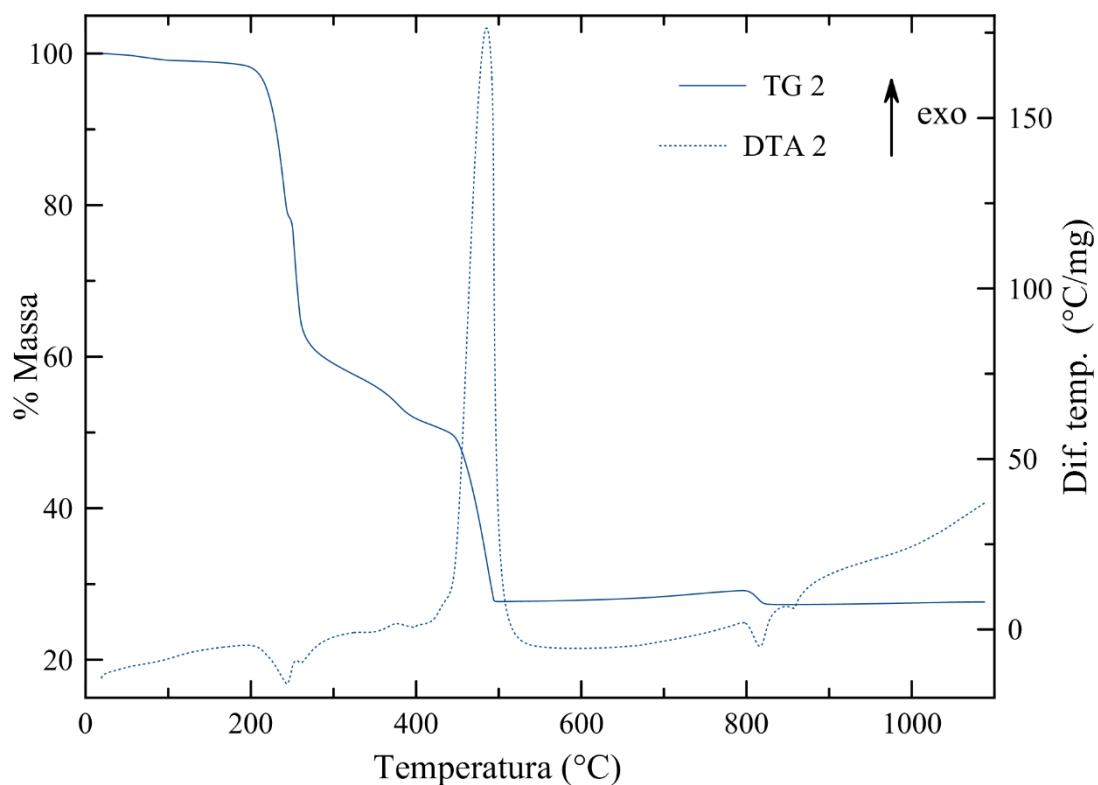


Figura 39: Curvas TG/DTA para o composto 2.

- Curvas TG/DTA para o composto 3

A curva TG do composto **3** (Figura 40) nos revela a existência de três eventos térmicos, sendo o primeiro referente a pirolise do ligante desprendido, seguido do evento referente a perda de dois cloros. Nota-se na curva DTA deste composto dois fortes eventos exotérmicos em 276 °C e 334 °C, referente a pirólise do ligante desprendido do composto. Tendo 19,42 % de resíduo ao final do processo.

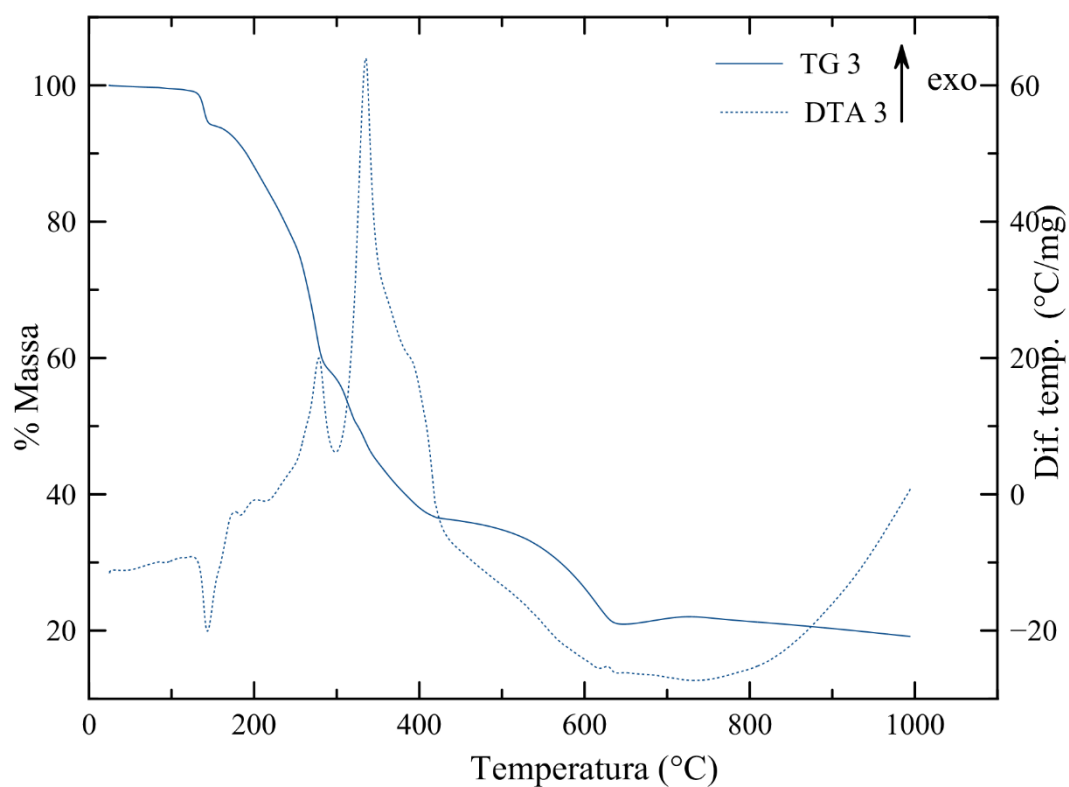


Figura 40: Curvas TG/ DTA para o composto 3.

A Tabela 8 apresenta os dados do estudo térmico para os compostos que contém ligante Tdmpz e suas respectivas atribuições.

Tabela 7: Dados de comportamento térmico dos compostos com ligante Tdmpz.

Composto.	Etapas	$\Delta m\%$		Picos DTA/ $^{\circ}\text{C}$		
		Obt.	Calc.	Endo.	Exo	Atribuição
[Pd(Tdmpz)Cl ₂]	1	45,14	45,50	194	371, 436	- 1 Tdmpz
	2	19,17	19,05	---		- 2 Cl ⁻ + 0,5 O ₂
	3	4,75	4,69	812		-0,5 O ₂
	Resíduo	31,20	31,20	812	---	
[Pd(SCN) ₂ (Tdmpz)]	1	40,90	40,92	183	448	-1 Tdmpz
	2	35,06	35,01	---		-2 SCN ⁻ + 0,5 O ₂
	3	4,24	4,19	796	---	-0,50 O ₂
	Resíduo	27,81	28,24			
[Cu(Tdmpz)Cl ₂]	1	54,39	53,58	171	---	-1 Tdmpz
	2	23,48	24,47	---	365	-2 Cl ⁻ + 0,5 O ₂
	Resíduo	22,24	21,92	891	---	

- Curvas TG/DTA do composto 4

O estudo das curvas TG/DTA (Figura 41) para o composto **4** nos revela três eventos térmicos. No primeiro e o segundo evento foi atribuído a perda de um ligante pirazólico, no segundo evento atribui-se a perda de dois cloros da estrutura e a formação do óxido de paládio. A curva DTA revela dois eventos exotérmicos, referente a pirolise do ligante desprendido, em 371 $^{\circ}\text{C}$ e 436 $^{\circ}\text{C}$, e um evento endotérmico que corresponde a formação de 31,20 % de resíduo metálico de paládio em 812 $^{\circ}\text{C}$.

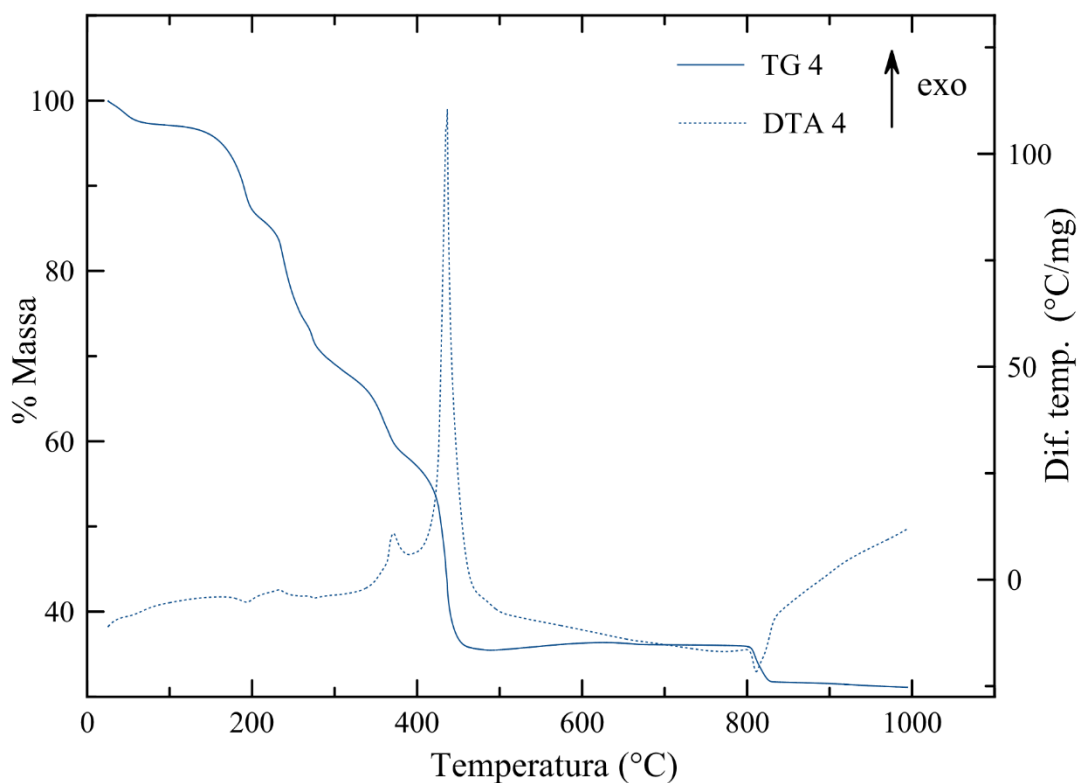


Figura 41: *Curvas TG/DTA do composto 4.*

- Curvas TG/DTA do composto 5

O estudo térmico do composto **5** (Figura 42) nos revela a existência de três eventos térmicos, sendo o primeiro evento correspondente à perda do ligante pirazólico, no qual é atribuído um forte pico exotérmico em 448°C na curva DTA, a perda de tiocianato se dá na segunda etapa de decomposição. Em 796°C é observado um evento endotérmico na curva DTA, correspondente a perda de Oxigênio e formação de 27,81% e massa do resíduo metálico de paládio.

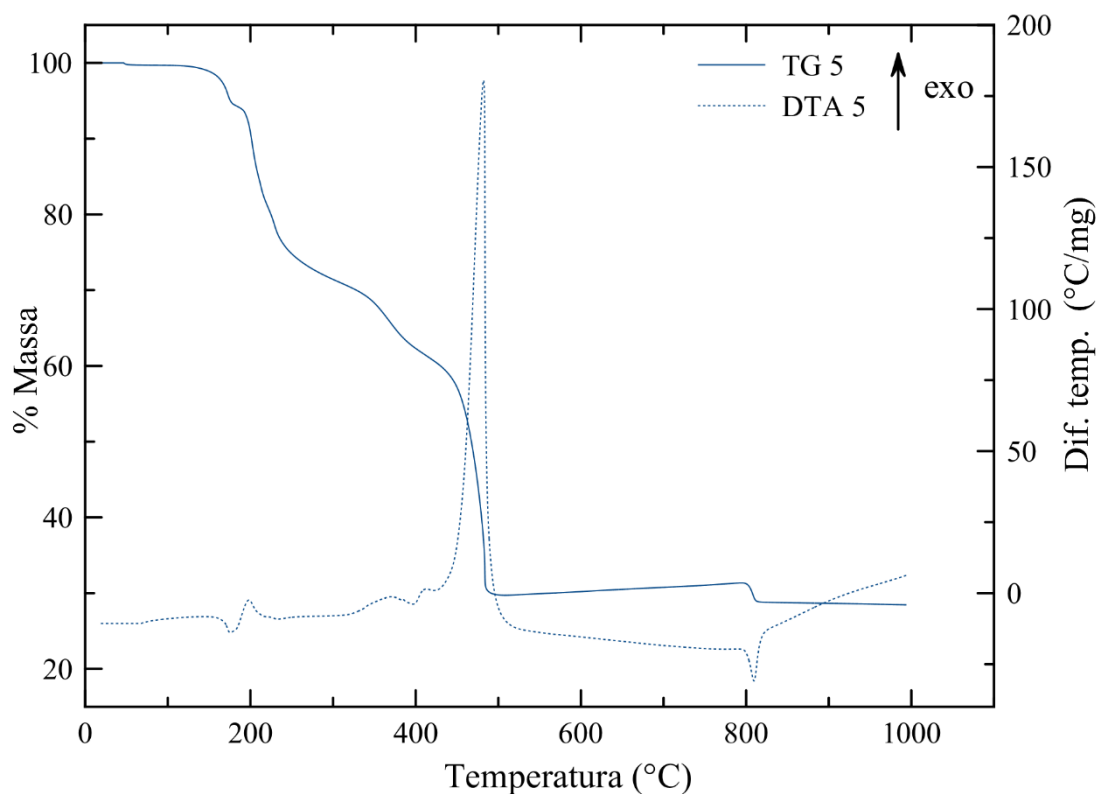


Figura 42: *Curvas TG/DTA do composto 5.*

- Curvas TG/DTA do composto 6

No termograma do composto **6** (Figura 43), fora atribuído que nos dois primeiros eventos ocorre a perda dos ligantes Tdmpz, no segundo evento ocorre a perda de dois cloros na estrutura do composto. A curva DTA deste composto nos revela que a existência de um evento endotérmico em 171 °C e um evento exotérmico em 365 °C. Em 891 °C observa-se um evento endotérmico sem alteração de massa, estando 22,24 % da massa inicial.

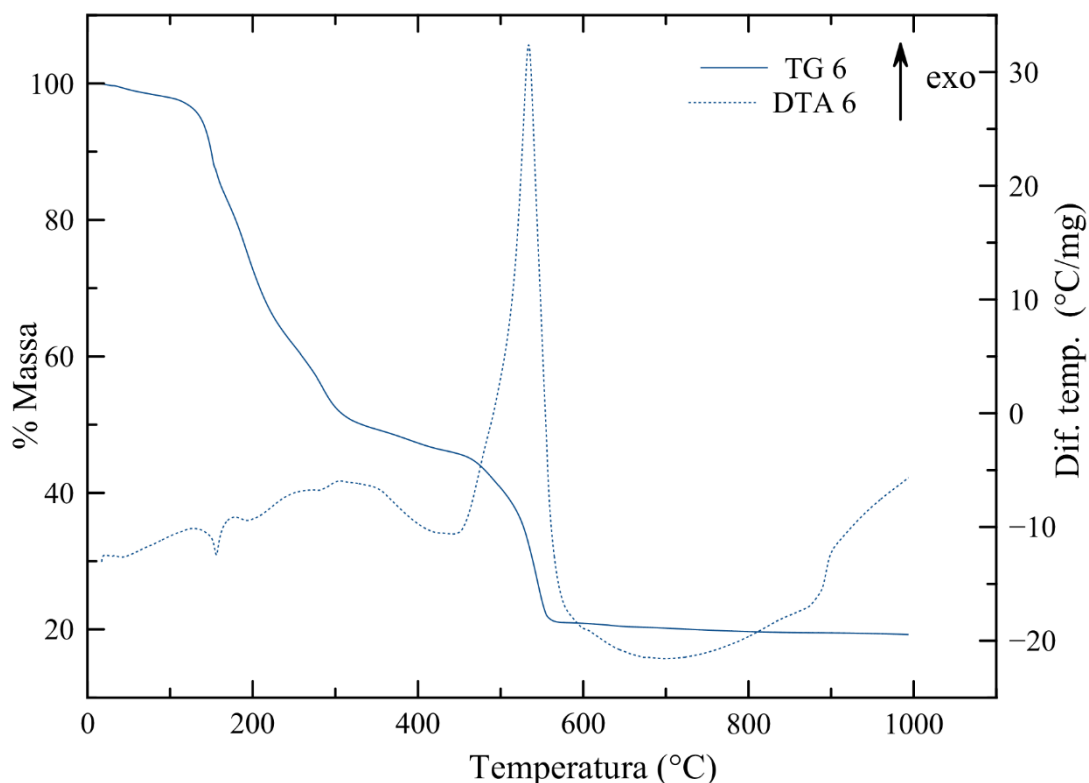


Figura 43: Curvas TG e DTA do composto 6.

Numa breve observação das curvas TG/DTA dos compostos apresentados, é possível constatar de que os compostos com ligante Cdmpz coordenados ao paládio, apresentam maior estabilidade térmica se comparados aos seus pares coordenados com Tdmpz. No entanto, os compostos de cobre com ligante Tdmpz apresentam maior estabilidade térmica se comparado com o composto análogo com o ligante Cdmpz.

4.5 Proposição estrutural

Com base nos resultados obtidos a partir dos dados de espectroscopia na região do infravermelho, em concordância com os resultados de análise térmica sugere-se as seguintes estruturas para os compostos.

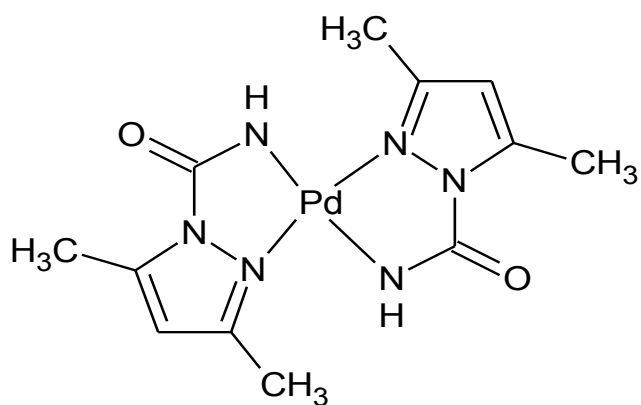


Figura 44: Proposição estrutural do composto 1.

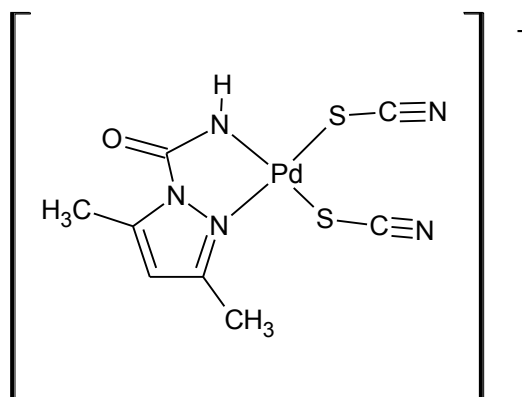


Figura 45: Proposição estrutural do composto 2.

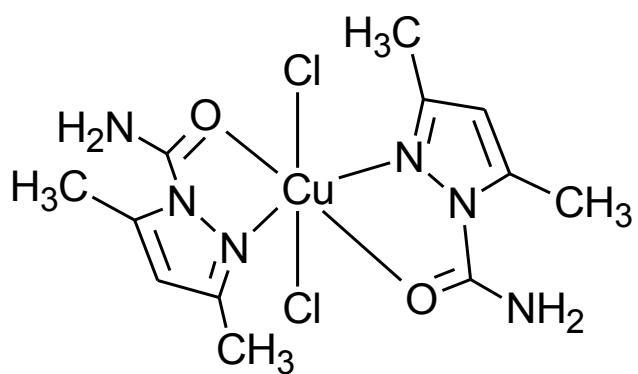


Figura 46: Proposição estrutural do composto 3.

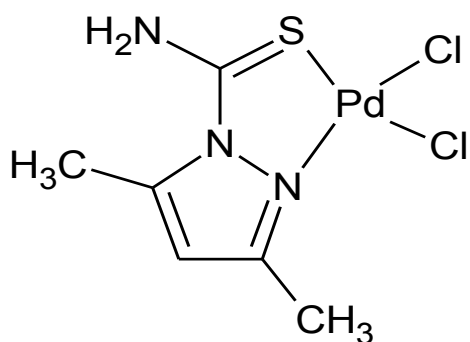


Figura 47: Proposição estrutural do composto 4.

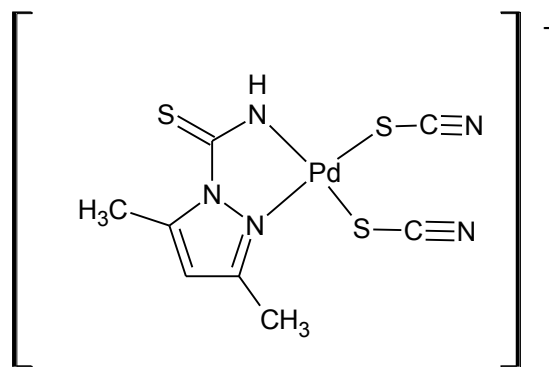


Figura 48: Proposição estrutural do composto 5.

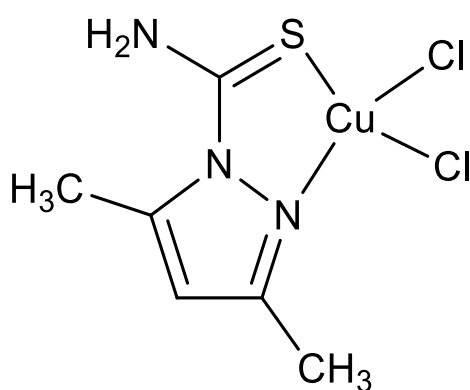


Figura 49: Proposição estrutural do composto 6.

Para o composto (1), Figura 44, espera-se um ambiente quadrado planar ao redor do átomo de paládio, com seus sítios de coordenação ocupados por dois

Cdmpz bidentados; na Figura 45, dois tiocianatos no modo S-terminal e um ligante Cdmpz bidentado, são esperados em **(2)**; Espera-se no composto **(3)**, Figura 46, uma geometria octaédrica no entorno do centro metálico, onde o oxigênio do grupo carbamoil coordena o cobre juntamente com o nitrogênio piridínico do anel pirazólico, já no composto **(6)**, Figura 49, espera-se um ambiente quadrado planar no entorno do centro metálico, em que o centro metálico é coordenado via S da tioamida e nitrogênio piridínico, juntamente a dois cloros. No composto **(4)**, Figura 47, temos: dois átomos de cloro com um Tdmpz coordenado via átomo de enxofre e nitrogênio piridínico, e no composto **(5)**, Figura 48, dois tiocianatos no modo S-terminal e um ligante Tdmpz bidentado.

5 CONCLUSÃO

Iniciamos nosso trabalho através da síntese dos compostos pirazólicos de Pd (II) e Cu (II) de seis compostos, sendo quatro deles não relatados na literatura. Prosseguimos com as análises e caracterizações através de espectroscopia de absorção na região do infravermelho, termogravimetria (TG/DTG), raio-x pelo método do pó.

Através da análise e caracterização dos respectivos complexos podemos concluir que:

- De acordo com as condições reacionais empregadas nas sínteses para obtenção dos compostos: pseudohaletos, Cdmpz e Tdmpz, pode-se verificar que a ordem de adição dos ligantes à solução do íon metálico exerce influência no produto da reação.
- O solvente aplicado a síntese apresenta influência no produto final.
- Como exceção do composto 2, todos os compostos apresentaram-se na forma de um pó fino, insolúvel em diversos solventes testados e estáveis ao ar.
- Os dados espectroscópicos de infravermelho dos compostos reafirmam a forte tendência dos ligantes pirazólicos N-substituídos, Cdmpz e Tdmpz, em coordenar de forma bidentada a um centro metálico através do nitrogênio piridínico, presente no anel pirazólico, do nitrogênio presente nos grupos carbamoil ou tiocarbamoil da estrutura. Dependendo das características do metal a coordenação também pode ocorrer via S da tioamida.
- Foram obtidos quatro compostos inéditos são eles: **2, 3, 5 e 6**.
- Com a descrição das caracterizações térmica dos compostos pirazólicos de paládio (II) e Cobre (II) constatou-se que os compostos de Paládio com os ligantes 1-carbamoil-3,5-dimetilpirazol e 1-tiocarbamoil-3,5-dimetilpirazol apresentam maior estabilidade térmica se comparados aos compostos com cobre. Com base nos dados apresentados é possível traçar uma comparação no comportamento térmico dos compostos apresentados neste trabalho, a estabilidade

térmica dos compostos apresentados segue a seguinte ordem:
[Pd(Cdmpz)₂] (**1**) > [Pd(SCN)₂Cdmpz] (**2**) > [Pd(Tdmpz)Cl₂] (**4**) >
[Pd(SCN)₂Tdmpz] (**5**) > [Cu(Tdmpz)Cl₂] (**6**) > [Cu(Cdmpz)₂Cl₂] (**3**).

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

- Obtenção dos espectros de RMN de ^1H e ^{12}C dos compostos de paládio.
- Obter também o espectro de RMN por HMBC, para um melhor entendimento da desprotonação do grupo $-\text{NH}_2$ dos ligantes.
- Obtenção de monocristais dos compostos para determinação de suas estruturas moleculares e cristalinas;
- Realização de espectros no IV a baixa frequência dos compostos para inferir sobre suas conformações (cis/trans), nos compostos com pseudo-haletos.
- Isolar e caracterizar os intermediários estáveis formados durante o processo de decomposição térmica dos complexos;
- Avaliar o potencial catalítico dos compostos obtidos frente a processos de interesse.
- Avaliar a atividade biológica dos compostos obtidos;
- Desenvolver uma metodologia para encapsular os complexos com potencial catalítico em zeólitas para sistemas catalíticos de interesse.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BERALDO, Heloisa. *Tendências atuais e as perspectivas futuras da química inorgânica*, Cienc. Cult, São Paulo, no.1, vol.63, 2011 .
2. PINHEIRO, R. S; LANDO, T; CARPES, S. T. Química verde e seus princípios. In: III SIMPÓSIO NACIONAL DE ENSINO DE CIENCIA E TECNOLOGIA, 3, 2012, Ponta Grossa- PR.
3. NETTO, A. V. G; FREM R. C. G. E.; MAURO A. A. *Química supramolecular de complexos pirazólicos*. Quim. Nova. 2008, No. 5, p. 1208-1217, Vol. 31
4. STEFAMI Hélio A. *Introdução à química de compostos heterocíclicos*. Rio de Janeiro : Guanabara Koogan, 2009.
5. SADIMENKO A. P. , BASSONJ S.S. *Organometallic complexes of heterocycles II: Complexes of pyrazoles*. Coordination Chemistry Reviews. 1996, p. 247.-291, Vol. 147.
6. NETTO A. V. G. *A química supramolecular de complexos pirazólicos*. Quim. Nova, 2008, No. 5, p.1208-1217, Vol. 31.
7. LUCCA NETO V. A., MAURO A. E. *Mono and dinuclear pd(ii) complexes with pyrazole and imidazole-type ligands Synthesis, characterization and thermal behaviour*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2009, p. 57–60.
8. SILVA C et al. *Syntesis, characterization , and thermal behavior of palladium (II): complexes containig 4-iodopyrazole*. J. therm Anal. Calorim. 2014, p.1327-1334. Vol. 117.
9. MAURO Patricia B. da Silva et al. *Synthesis, characterization, and investigation of the thermal behavior of Cu(II): Pyrazolyl complexes*. J Therm Anal Calorim. 2011, p. 495–499, Vol. 106.
10. NETTO A. V. G. et al. *Synthesis, spectral and thermal studies on pyrazolate bridged palladium(ii): Coordination polymers*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2007, No. 3, p. 789–792, Vol. 87.
11. MARTIAL Sanz et al. *Bis(3,5-dimethylpyrazol-1-ato) zirconium complexes as precursors for ethylene polymerisation upon activation with MAO: Syntheses,*

characterisation and X-ray molecular structure of $[\text{Zr}(\text{g}2\text{-}3,5\text{-Me}_2\text{Pz})_2\text{Cl}_2(\text{g}1\text{-}3,5\text{-Me}_2\text{PzH})_2] \cdot \text{AE} (3,5\text{-Me}_2\text{PzH})$ and $[\text{Zr}(\text{g}2\text{-}3,5\text{-Me}_2\text{Pz})_2]$. *Polyhedron*. 2007, No.18, p. 5339–5348, Vol. 26.

12. ARACHCHIGE S. M.; HEEG M. J.; WINTER, C. H. *Synthesis and structural characterization of unsymmetrical osmocenes containing the pentamethylcyclopentadienyl ligand*. *Organomet. Chem.* 2005, No. 19, p. 4356–4365, Vol. 690.

13. TROFIMENKO S. *The coordinations chemistry of pyrazole-derived ligands*. *Chemical reviews* . 1972, No.05, Vol. 72.

14. TAKAHASHI P. M. et al. *Self-assembly of metallosupramolecules directed by (N–H)2/SCN–M (MZCo, Ni), C–H/p and p–p synthons*. *Journal of Molecular Structure*. 2006, p. 161–167, Vol. 783.

15. HALCROW Malcolm A. *Pyrazoles and Pyrazolides: Flexible synthons in self-assembly*. *Dalton Transactions*, 2009, p. 2059–2073.

16. MORO A. C. *Espécies moleculares e supramoleculares de Pd (II) contendo ligantes N, S doadores: síntese e caracterização*. 2007, s.n , Dissertação-Instituto de química, Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2007, p. 101.

17. COTTON F.A.; WILKINSON G.; GAUS P. *Basic inorganic chemistry*. 3 ed. Canadá : John Wiley & Sons, inc., 1995.

18. JING L. et al. *Syntheses, crystal structures and properties of two thiocyanato bridged coordination polymers*. *Journal of Molecular Structure*. 2009, p. 299–304. Vol. 938

19. ANAGNOSTOPOULOS, A. *Dimethylpyrazole complexes of the halides and pseudohalides of some transition metals*. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1976, p. 435–437.

20. LEE, J.D. *Química inorgânica não tão concisa*. São Paulo : Edgard Blucher, 1999.

21. CAIRES, A.C.F. et al. *Síntese e emprego do ciclometalado $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{n}3)(\text{pph}3)]$ em processos catalíticos envolvendo a n-carbonilação*

redutiva de nitroarenos a carbamatos e na síntese de derivados da uréia. Quim. Nova, 2006, No.4, p. 750-754, Vol. 29.

22. KOITI, A., TOMA, H.E.; *Química de sistemas supramoleculares constituídos por porfirinas e complexos metálicos*. Quimica Nova. 2002, No. 6, p. 962-975, Vol. 25.

23. BUDAKOTI, A., ABDI, M.; AZM A. *Synteses, characterization and in vitro antimoebic activity of new Pd(II) complexes with 1-N-sustituted thiocarbamoyl-3,5-diphenyl-2-pyrazoline derivatives*. european journal of medicinal chemistry. 2007, p. 544-551, Vol. 42.

24. SACHSE A. *et al. Highly preorganized pyrazolate-bridged palladium(II) and nickel(II) complexes in bimetallic norbornene polymerization*. Dalton Trans. 2010, No. 39, p. 3903–3914.

25. AKDI K. *et al. Journal of Inorganic Biochemistry*. 2005, p. 1360–1368, Vol. 99.

26. GROTHJAHN *et al. Substituent Control of Hydrogen Bonding in Palladium(II)-Pyrazole*. Inorganic Chemistry. 2003, No. 10, p. 3347-3355, Vol. 42.

27. COTTON, F. A. ; WILKINSON, G. *Advanced inorganic chemistry*. New York: John Wiley & Sons, 1980. p. 1396.

28. JONES, C. J. *A química dos elementos dos blocos d e f*. Porto Alegre : Bookman, 2002. p. 184.

29. HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A. ; KEITER, R. L. *Inorganic chemistry principles of structure and reactivity*. 4th ed. New York: : Harper Collins College Publishers, 1993. 964 p.

30. SINGH K. *et al. European Journal of Medicinal Chemistry*. 2012, p. 313-321, Vol. 52.

31. ALVES W, A.; BAGATIN I. A. ; FERREIRA A. M. C. *Equilibria and tyrosinase activity of a dinuclear and its analogous tetranuclear imidazolate-bridged copper(II) complexes*. Inorganica Chimica Acta. 2001, p. 11-21, Vol. 321.

32. MKOYI H.D. *et al.* *Pyrazol-1-yl carbonyl palladium complexes as catalysts for ethylene polymerization reaction*. Journal of Organometallic Chemistry. 2013, p. 95-101, Vol 724.
33. TITINCHI H.S.A ; SALAM J. J. *A New Vanadium (III) Complex of 2,6-Bis(3,5-diphenylpyrazol-1-ylmethyl)pyridine as a Catalyst for Ethylene Polymerization*. Molecules. 2013, p. 4728-4738, Vol. 18.
34. DIRONG G.B. *et al.* *Polymerization of 1,3-butadiene catalyzed by pincer cobalt(II) complexes derived from 2-(1-arylimino)-6-(pyrazol-1-yl)pyridine ligands*. Applied Catalysis A: General, 2013, p. 35-42, Vol. 464–465.
35. LIU J. *et al.* *Pyrazole Derivatives as Antitumor, Anti-inflammatory and Antibacterial Agents*. Mini-Reviews in Medicinal Chemistry. 2013, p. 1957-1966, Vol. 13.
36. ALTINTOP M. D. *et al.* *A novel series of thiazolylepyrazoline derivatives: Synthesis and evaluation of antifungal activity, cytotoxicity and genotoxicity*. European Journal of Medicinal Chemistry. 2015, No. 92, p. 342-352.
37. SOLENE D. A. *et al.* *Synthesis, characterization, and anticancer activity of ruthenium-pyrazole complexes*. Journal of Inorganic Biochemistry. 2012, p. 33–39, Vol. 111.
38. SILVA F. *et al.* *Synthesis, characterization and cytotoxic activity of gallium(III) complexes anchored by tridentate pyrazole-based ligands*. Journal of Inorganic Biochemistry. 2010, p. 523–532, Vol. 104.
39. BHATTACHARYYA S. *et al.* *Effect of glucosamine conjugation to zinc(II) complexes of a bis-pyrazole ligand: Syntheses, characterization and anticancer activity*. Journal of Inorganic Biochemistry. 2014, p. 131–142, Vol. 140.
40. GHENO G. *et al.* *Inorganic pigments doped with tris(pyrazol-1-yl)borate lanthanide*. Inorganic pigments doped with tris(pyrazol-1-yl)borate lanthanide. Journal of Luminescence. 2014, p. 963–969, Vol. 145.
41. BEGO A. M *et al.* *Immunomodulatory Effects of Palladium (II) Complexes of 1,2,4-triazole on Murine Peritoneal Macrophages*. J. Braz. Chem. Soc. 2009, p.03, Vol. 20.

42. NEMCSOK D. *Vibrational spectroscopic and theoretical study of 3,5-dimethyl-1-thiocarboxiamide pyrazole (L) and the complexes $\text{Co}_2\text{L}_2\text{Cl}_4$, $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Cl}_4$ and $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Br}_2$* . Chemical Physics. 2006, p. 85-92.
43. SZABÓ, C.A., KOVÁCS, A. *Tautomerism, hydrogen bonding and vibrational properties of 4-acetyl-3(5)-amino-5(3)-methylpyrazole*. chemical physics, 2001, p. 67-68, Vol. 270.
44. PAVIA, Donald et al. *Introdução à espectroscopia*. 2010.
45. SZÉCSÉNYI K. M., LEOVAC L.M. *Reaction of copper (II) with 1-carboxiamide-3,5-dimethylpyrazole, 1-carboxiamidine-3,5-dimethylpyrazole, 4-acetil-3-amino-5-methylpyrazole and 5-amino-4-carboxiamde-phenylpyrazole..*, Inorganica Chimica Acta, 2003, p. 253-262, Vol. 353.
46. EVANS, I; Radosavljesic. *Transition metal complexes with pyrazole based ligands, part18: new binuclear Cu (I), Cu (II) e Co (II) complexes with 3,5 - Dimethyl-1-thiocarboxamide pyrazole: syntesis, structural and magnetic studies*. Inorganica Chimica Acta, 2004, p. 4528-4536.
47. NAKAMOTO K. *Infrared characteristic group frequencies*. 2 ed. New York : John Wiley & Sons, 1994.
48. ROCHA F.V. *3,5-Dimethyl-1-Thiocarbamoylpyrazole and its Pd(II) complexes: Syntesis, spectral studies and antitumor activit..* European Journal of Medicinal Chemistry, 2010, p. 1698-1702.
49. TERHEIJDEN J. *Metal (II) complexs and Metal (II) salts of N-carbamoyypyrazole: N, O and N, N Coordination*. Trasition Met. Chem, 1980, p. 346-350.
50. NETTO A.V.G. *Thermal decomposition of appladium (II) pyrazolyl complexes part II*. Journal of Themal analysis and Caorimetry, 2005 p. 339-342.
51. KOHOUT J; *X-ray and Infrared Evidence of new ligand formation by addition of 3,5-Dimethylpyrazole to the cyanate group in a Copper (II) complex*. chem. comm. 1976, p. 903-904.

52. TREU-FILHO O; *Molecular structures and vibrationsl frequancies for [PdX₂(tdmpz)] (x=Cl-,SCN-): a dft study*. Journal of molecualr structure, 2009, p. 239-243.
53. HVASTIJOVÁ M; *Nucleophilic additions to pseudohalides in the coordination sphere of transition metal ions and coligad isomerism.*, Coordenation Chemistry rewies, 1998, p. 17-48.
54. PEARSON, R. G. *Hard and Soft Acids and Bases*. J. Am. Chem. Soc. 22, 1963, Vol. 85.